ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN PASADENA, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK, R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

IC. BAND, 6. HEFT

MIT 3 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 23. Dezember 1921

Inhalt.

Bücherschau.

Die elektrolytische Dissoziation der Salze in konzentrierten Lösungen, in Schmelzflüssen und im festen Zustande.

II. Abhandlung.

Von

A. J. Rabinowitsch.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 21.)

In meiner Arbeit „Über die anomale Dissoziation in wässerigen Lösungen"[1]) habe ich gezeigt, dass man manchen Hinweis auf die Natur der Molarleitfähigkeitskurven, welche für konzentrierte Lösungen nach der Einführung der Viskositätskorrektion erhalten werden, gewinnen kann, wenn man diese Kurven bei verschiedenen Temperaturen vergleicht.

Ich bin schon in den in obengenannter Arbeit angeführten Messungen zu ziemlich hohen Konzentrationen gelangt, wie z. B. für $ZnBr_2$ zu 83·7 % oder 19·7 Grammäquivalent/Liter. Solche Lösungen, welche bedeutend mehr des gelösten Salzes als des Lösungsmittels — Wassers enthalten, kann man als Annäherungen zum reinen individuellen Salz betrachten.

Mir schien es, dass wir gewisse Schlüsse über den Dissoziationsgrad individueller Salze ziehen könnten, wenn wir noch höhere Konzentrationen erreicht hätten. Um mit grösseren Konzentrationen arbeiten zu können, muss die Löslichkeit der Salze gesteigert werden, was durch die Erhöhung der Temperatur der Messungen erreicht wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 338 (1921).

Es wurde die Temperatur 100° gewählt, weil sie durch siedendes Wasser am leichtesten konstant erhalten werden konnte. Doch sind die Konstruktion und Manipulation eines solchen „Dampfthermostaten" mit einigen Schwierigkeiten methodischen Charakters verbunden.

Die Mittel zu deren Beseitigung und Überwindung werden hier kurz erörtert.

1.

Zur Konstruktion des Dampfthermostaten benutzte ich den unteren Teil des bekannten Regnaultschen Apparates zur Ermittelung des Punktes 100° von Thermometern in Dämpfen des siedenden Wassers. Die oberen Glieder des Regnaultschen Turmes wurden mit Glasfenstern versehen, welche Ablesungen an einem Viskosimeter oder Pyknometer im Inneren des Thermostaten gestatteten.

Da die Gläser der Fenster schwitzten, wurden sie von Zeit zu Zeit mit Wattebäuschchen gereinigt, welche auf Glasstäbchen befestigt waren. Diese Stäbchen gingen durch Glasröhrchen im Deckel des Thermostaten und stützten sich auf diese Röhrchen, sie gleichzeitig hermetisch vermittels Gummipfropfen verschliessend. Es gingen durch denselben Deckel, der aus einer Platte Suberit bestand, ein Thermometer (in Zehntelgrad geteilt) und ein Gummipfropfen. Dieser trug eine kleine elektrische Lampe (aus einer Taschenlaterne), welche, von einem Akkumulator gespeist, das Innere des Thermostaten beleuchtete, und damit die genauen Ablesungen ermöglichte. In einen Ausschnitt des Deckels wurde ein breiter Korkpfropfen eingesteckt, welcher den Messapparat trug (das Widerstandsgefäss, Viskosimeter oder Pyknometer).

Der ganze Dampfthermostat stand auf einem Dreifuss über einem Brenner. In dem unteren weiteren Reservoir wurde das Wasser zum Sieden gebracht. Der Dampf stieg im inneren Zylinder hinauf, den Messapparat umspülend, änderte seine Richtung unter dem Deckel, stieg zwischen den Wänden des inneren und äusseren Zylinders hinunter, um das Abkühlen des inneren Zylinders zu verhindern, und ging endlich durch besondere Öffnungen im unteren Teile des Turmes hinaus, sich auf dem Wege zum Teil kondensierend. So war die Temperatur im inneren Zylinder immer derjenigen des Wasserdampfes gleich, d. h. hing nur vom atmosphärischen Druck ab. Um die Schwankungen des letzteren festzustellen, bei denen die Messungen noch zulässig sind, war es nötig, die gewünschte Genauigkeit dieser Messungen im voraus zu bestimmen.

Bei 25° war der grösste mögliche Fehler der Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen 0·2%, was Temperaturschwankungen von ± 0·05° zuliess. Bei 100° kam eine neue Fehlerquelle zur Geltung: das Aussieden der Lösungen, was die Konstanz der Konzentration beeinflusste. Es war deshalb nicht der Mühe wert, die durch die Temperaturschwankungen verursachten Fehler weiter als bis 0·5—0·6% herabzudrücken, was Temperaturänderungen von 0·2° (bei dem Temperaturkoeffizient der zu messenden Grössen = 3%) oder Schwankungen des äusseren Druckes von 5 mm der Quecksilbersäule entspricht.

Wenn nun der Barometerstand von dem ausgewählten Mittelwert um 2—3 mm zur einen oder anderen Seite sich entfernte, wurden die Messungen unterbrochen, bis der Druck wieder Werte nahe zum mittleren annahm.

In den weiter unten angeführten Tabellen sind die Temperaturen gezeigt, bei welchen die Messungen stattgefunden haben. Die Zurückführung auf eine einheitliche Temperatur ist nicht durchgeführt worden wegen der Kleinheit der betreffenden Korrektionen und der Unbestimmtheit mancher Temperaturkoeffizienten.

Im allgemeinen schätze ich den grössten möglichen Fehler des Resultats auf 1%; in den meisten Fällen ist er zweimal kleiner. Im Einklang mit diesem sind die Werte von $\varkappa$, η und λ mit drei Zeichen gegeben und nur in der Nähe von Eins mit vier Zeichen.

Bei der Temperatur 100° konnte man nicht mehr die Konstanten der Messapparate benutzen, welche bei 25° ermittelt wurden. Man musste sie aufs neue bei 100° bestimmen.

Da das Wasser im Pyknometer dabei siedet, wurde die Konstante des letzten vermittels chemisch reinen Quecksilbers bestimmt, indem die Notwendigkeit der Verschiebung der Marke infolge der Verschiedenheit der Form des Wasser- und Quecksilbermeniskus berücksichtigt wurde.

Die Konstante c (Widerstandskapazität) des Widerstandsgefässes wurde vermittels dezinormaler Chlorkaliumlösung bestimmt, deren spezifische Leitfähigkeit aus dem Werke von A. Noyes[1]) entnommen wurde.

Es wurde so gefunden, dass die Widerstandskapazität des Gefässes bei Temperatursteigerung sich um nahe 0·1% pro Grad vermindert.

Obwohl meine U-förmigen Widerstandsgefässe mit angeschliffenen Glaspfropfen verschlossen werden konnten, benutzte ich diese An-

---

[1]) Electrial conductivity of aqueous solutions. Carn. Inst. Publ. **63** (1907).

ordnung nie bei 100°, da sogar leichte Dampfbildung die Lösung aus einem Schenkel in den anderen übertreiben, und eine Elektrode entblössend, den Kontakt unterbrechen konnte.

Es wurde deshalb die Messung immer in dem ungeschlossenen Gefässe durchgeführt und ein kleiner Teil des Lösungsmittels konnte infolgedessen verdampfen. Dasselbe konnte auch vor der Messung während des Vorwärmens der Lösung in einem Dampfschranke passieren.

Um Werte der zu messenden Grössen zu erhalten, welche sich wirklich auf die analytisch bestimmte Anfangskonzentration beziehen, wurde die folgende Methode angewandt.

Ausser der Anfangskonzentrationsbestimmung wurden Proben der Lösung vor und nach der Widerstandsbestimmung entnommen und analysiert.

So wurde die Konzentration der Lösung, deren Leitvermögen gemessen wurde, genau bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden auf eine Kurve in grossem Masstabe aufgetragen und aus dieser Kurve vermittels graphischer Interpolation diejenigen Werte der Leitfähigkeit entnommen, welche der Anfangskonzentration entsprechen.

Die Unterschiede zwischen der Anfangs- und der Endkonzentration können bis zu 1·5—2% (ausnahmsweise sogar bis 5%) steigen und hiermit Änderungen der $\varkappa$ um 4% bedingen, was sicherlich alle anderen möglichen Messungsfehler weit übertrifft. Das macht die beschriebene Methode, ihrer Mühsamkeit ungeachtet, unumgänglich, wenn die Messungen nicht in einem geschlossenen Gefäss (Bombe) ausgeführt werden, wo das Verdampfen des Lösungsmittels ganz vermieden ist. Diese Methode wurde mir jedoch materieller Schwierigkeiten wegen unzugänglich.

2.

Die nach der beschriebenen Methode erhaltenen Resultate sind in den nächstfolgenden Tabellen angeführt, wo ausser

p = dem Prozentgehalte der Lösung,

$d_{100/4}$ = ihrer Dichte,

n oder m = der Zahl der Grammäquivalente bzw. der Grammole pro Liter Lösung,

V = der Verdünnung in Liter pro Grammäquivalent,

$\varkappa$, λ und μ = der spez. äquivalenten bzw. molaren Leitfähigkeit, noch Werte von

t^0 = der Temperatur bei jeder Bestimmung,

η_a = der relativen Viskosität jeder Lösung;

(η des Wassers = 1 bei 100°) und $\lambda\eta_a$ (bzw. $\mu\eta_a$) der äquivalenten (bzw. molaren) Leitfähigkeit auf die Viskosität korrigiert (in der Vermutung, dass die Ionenbeweglichkeit bei allen Konzentrationen der inneren Reibung der Lösung genau umgekehrt proportional bleibt) angegeben sind.

Es wurde in einer anderen Arbeit[1]) gezeigt, dass diese Werte zu hoch sind, wenn schon der Ausdruck $\frac{\lambda\,\eta}{\lambda_\infty\,\eta_\infty}$ richtigere Werte für den Dissoziationsgrad α liefert, als einfach $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$.

Tabelle 1.

CsCl in Wasser bei 100°.

Nr.	t^0	p	d	n	V	$\varkappa$	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	99·95	72·5	2·037	8·78	0·114	0·772	87·9	2·691	236·6
2	99·95	67·2	1·893	7·56	0·132	0·836	110·6	2·140	236·6
3	100·00	62·3	1·767	6·54	0·153	0·857	131·0	1·855	243
4	100·00	55·5	1·626	5·36	0·187	0·836	155·9	1·602	250

Es musste leider diese Messungsreihe bei der vierten Messung unterbrochen werden infolge zufälliger Verunreinigung der Lösung und der Unmöglichkeit, eine zu winzige Menge des Präparats wieder zu reinigen. Es zeigen jedoch schon die ersten vier Zahlen den für alle bei 100° studierten Salze typischen anomalen Gang der korrigierten Molarleitfähigkeitskurve — mit einem Minimum und nachträglichem Anwachsen von $\lambda\eta_a$ mit steigender Konzentration.

Die Resultate für *NaJ* (bei 100°) sind schon in der oben zitierten Arbeit angeführt.

Diese Messungen können zur Kontrolle der benutzten Methode dienen, da aus ihnen für die $\frac{N}{10}$ Lösung der Wert von $\lambda = 291·0$ interpoliert werden kann. Für dieselbe Lösung gibt es eine Zahl, von Noyes[2]) nach einer viel vollständigeren Methode erhalten, bei vollem Ausschluss der Möglichkeit des Verdampfens oder der Verunreinigung der Lösung — in einer Stahlbombe mit Platin belegt. Er fand $\lambda = 289·0$. Der Unterschied macht nur ungefähr 0·7% aus, d. h. liegt auf der Grenze der möglichen Messungsfehler. Die Übereinstimmung ist als eine ganz genügende anzusehen in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen

[1]) A. Rabinowitsch, Über die anomale Dissoziation in wässrigen Lösungen.

[2]) Loc. cit. S. 103.

Tabelle 2.

$AgNO_3$ bei 100°.

Nr.	t^0	p	d	n	V	$\varkappa$	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	99·95	86·9	2·956	15·1	0·066	0·553	36·6	8·59	313
2	99·90	79·9	2·567	12·1	0·083	0·613	50·8	5·12	260
3	99·90	72·5	2·246	9·58	0·104	0·624	65·1	3·57	232
4	99·80	63·1	1·937	7·20	0·139	0·589	81·9	2·63	215
5	99·95	53·3	1·738	5·76	0·174	0·549	95·4	2·17	207
6	99·80	49·0	1·571	4·53	0·221	0·495	109·4	1·84	202
7	99·95	41·5	1·436	3·50	0·285	0·439	125·2	1·59	199·6
8	99·90	34·1	1·324	2·60	0·385	0·370	142·6	1·40	199
9	99·85	26·5	1·213	1·90	0·528	0·306	161·6	1·25	202
10	99·85	18·5	1·127	1·23	0·814	0·230	186·7	1·134	212
11	99·85	9·32	1·037	0·57	1·76	0·129	227·0	1·033	235
12	99·80	3·20	0·9835	0·185	5·40	0·050	267·5	1·012	271
13	99·85	1·57	0·9698	0·090	11·2	0·026	294·0	1·010	297

bei hoher Temperatur, insbesondere wenn wir diese Resultate mit den Zahlen von Kahlenberg[1]) vergleichen, welcher für dieselbe Lösung $\lambda = 257$ erhalten hat. Diese Zahl (von Noyes nach der Zahl für 95° extrapoliert) unterscheidet sich von $\lambda = 280$ um 12%. Das hat Noyes Anlass gegeben, auf die Unzuverlässigkeit der Resultate, die bei hoher Temperatur in gewöhnlichen gläsernen Widerstandsgefässen ermittelt sind, hinzuweisen.

Meine Messungen zeigen im Gegenteil die Möglichkeit in diesen Verhältnissen genaue Zahlen zu erhalten, bei der Bedingung, dass einige Vorsichtsmassregeln und eine spezielle Methodik angewandt werden.

Tabelle 3.

NH_4NO_3 bei 100°.

Nr.	t^0	p	d	n	V	$\varkappa$	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	99·80	86·8	1·383	15·0	0·067	0·434	29·0	8·44	244
2	99·80	81·4	1·355	13·8	0·073	0·534	38·8	6·01	233
3	99·90	71·8	1·293	11·6	0·086	0·673	58·0	3·71	215
4	99·85	61·8	1·237	9·55	0·105	0·763	79·9	2·53	202
5	99·85	50·9	1·175	7·47	0·134	0·792	106·1	1·84	196
6	99·80	40·9	1·129	5·77	0·173	0·748	129·7	1·54	200
7	99·75	30·9	1·082	4·18	0·239	0·661	158·2	1·319	209
8	99·75	20·7	1·039	2·68	0·373	0·514	191·6	1·175	225
9	99·95	10·5	0·997	1·31	0·762	0·306	233·1	1·077	251
10	100·00	5·27	0·978	0·64	1·55	0·160	263·3	1·037	273
11	100·15	2·08	0·964	0·25	3·99	0·075	298	1·013	302
12	100·15	1·00	0·962	0·12	8·26	0·039	319	1·006	321

[1]) Journ. of Phys. Chem. 5, 349 (1901).

Es wurden früher Lösungen von NH_4NO_3 bei 100° von Gorke[1]) studiert. Unsere Resultate, besonders für η_a und $\lambda\eta_a$ stimmen nicht völlig überein, der allgemeine Charakter der Kurven ist jedoch ein ähnlicher.

Tabelle 4.

$TlNO_3$ bei 100°

Nr.	t^o	p	d	n	V	$\varkappa$	λ	η_a	$\lambda\eta_a$
1	100·05	73·2	2·292	6·31	0·159	0·525	83·3	1·918	160
2	100·05	68·3	2·111	5·42	0·185	0·506	93·4	1·702	159
3	100·05	63·5	1·948	4·65	0·215	0·483	103·9	1·560	162
4	100·05	56·7	1·756	3·72	0·269	0·446	119·1	1·421	169
5	100·00	49·2	1·597	2·95	0·338	0·396	134·2	1·308	175
6	99·90	39·6	1·423	2·12	0·472	0·334	157·7	1·188	187
7	99·85	29·8	1·275	1·44	0·695	0·264	183·5	1·115	204
8	99·85	20·7	1·155	0·90	1·11	0·191	212·8	1·069	227
9	99·90	14·1	1·085	0·57	1·74	0·135	235·1	1·039	244
10	99·90	10·5	1·050	0·41	2·41	0·104	251·5	1·023	257
11	99·95	5·43	1·0016	0·20	4·90	0·057	278·5	1·005	280
12	100·00	2·08	0·9833	0·10	10·08	0·031	312·4	—	—

Tabelle 5.

$AgTl(NO_3)_2$ bei 100°.

Nr.	t^o	p	m	V	d	$\varkappa$	μ	η_a	$\mu\eta_a$
1	99·95	100·0	10·69	0·094	4·658	0·115	10·7	75·3	808
2	99·95	98·6	10·04	0·100	4·440	0·181	18·1	38·8	703
3	99·92	95·6	8·83	0·113	4·027	0·307	35·1	16·6	584
4	99·93	91·0	7·36	0·136	3·526	0·437	61·1	—	—
5	99·92	79·3	4·82	0·207	2·649	0·561	116·6	3·47	404
6	99·90	70·4	3·58	0·279	2·216	0·551	153·1	2·38	362
7	99·90	60·7	2·62	0·382	1·880	0·507	193·3	1·815	351
8	99·90	50·7	1·90	0·525	1·639	0·445	232·6	1·519	353
9	99·90	39·6	1·28	0·766	1·436	0·377	277·4	1·326	368
10	99·90	30·7	0·90	1·107	1·283	0·295	322·2	1·207	389
11	99·85	21·0	0·56	1·80	1·155	0·215	379·2	1·109	422
12	99·85	10·5	0·25	3·95	1·049	0·120	469·6	1·029	483
13	99·85	4·4	0·10	10·03	0·9924	0·055	554	1·010	559
14	99·85	1·4	0·03	31·7	0·9663	0·025	784	1·001	785

Das doppelte Thallium-Silbernitrat wurde von mir durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen beider Nitrate bereitet, welche früher bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet und mit der Reduktion auf den leeren Raum (ihre bezügliche Dichte in Betracht genommen) gewogen wurden.

---

[1]) Dissertation, Leipzig 1905. Zit. nach Abeggs Handb. d. anorg. Chemie III, 3, S. 320.

Silbernitrat stammte von Griffin, London, und war, wie die Analyse zeigte, äusserst rein.

Thalliumnitrat habe ich selbst aus Mercks Karbonat präpariert und durch wiederholte Kristallisation gereinigt. Die Analyse des Salzes nach R. Meyer[1]) ergab 76·71 % *Tl*, was dem Gehalt von 100·03 % reinen Thalliumnitrats in meinem Präparat entspricht.

3.

Die Betrachtung aller erhaltenen Resultate führt zu folgenden Schlüssen. Alle bei 100° studierten Salze ergeben Molarleitfähigkeitskurven normaler Form, d. h. ihre μ-(bzw. λ-)Werte sinken mit steigender Konzentration. Wenn wir jedoch den grossen Anstieg der inneren Reibung in konzentrierten Lösungen berücksichtigen, indem wir mit deren Werten (η_a) die μ-Werte multiplizieren, so fängt die „korrigierte" Molarleitfähigkeit $\mu\eta_a$ von einem gewissen Minimalwert an, mit steigender Konzentration wieder anzuwachsen, und die entsprechenden Kurven erhalten eine anomale Form.

Vermuten wir, dass das Verhältnis

$$\frac{\mu\eta}{\mu_\infty\eta_\infty} = \frac{\mu\eta_a}{\mu_\infty},$$

wenn auch angenähert den Dissoziationsgrad α bei gegebener Konzentration ausdrückt, so werden wir schliessen müssen, dass α in sehr konzentrierten Lösungen mit wachsender Konzentration nicht nur nicht abfällt, sondern noch ansteigt.

Es wurde jedoch a. a. O. gezeigt, dass die Viskositätskorrektion gewiss zu gross ist, dass die $\mu\eta_a$-Werte desto mehr die richtigen übertreffen, je höher die Konzentration und mit ihr η_a wird. Es wurde dort auch darauf hingewiesen, dass trotzdem wir die wahre Form der Funktion $\varphi(\mu, \eta_a)$, welche ihr Produkt in dem Ausdruck

$$\alpha = \frac{\mu\eta_a}{\mu_\infty},$$

ersetzen sollte, nicht kennen, wir doch die Möglichkeit haben zu schliessen, dass die wahre Form der Molarleitfähigkeitskurve anomal ist, d. h. dass die elektrolytische Dissoziation in sehr konzentrierten Lösungen mit der Konzentration wächst.

Wir gelangten zu diesem Schluss, wenn wir die Lagen der Minima der $\mu\eta_a$ bei 25° und bei 100° (aus den Daten, welche in dieser Arbeit angeführt sind) verglichen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 321 (1905).

Die numerischen Resultate und ausführlicheren Überlegungen wurden in der anderen Abhandlung dargelegt; deshalb darf ich mich mit dem hier Gesagten beschränken und mich zur Besprechung der zweiten Aufgabe dieser Untersuchung wenden.

4.

Bei 100° bin ich zu ziemlich hoch konzentrierten Lösungen angelangt:

	p	m
NaJ	73·8 %	10·5
NH_4NO_3	86·8 %	15·0
$AgNO_3$	86·9 %	15·1
$TlNO_3$	73·2 %	6·3
$(AgTl(NO_3)_2$	100·0 %	10·7)

Lösungen, welche bis 87 % des gelösten Salzes enthalten, stehen so nahe zum Salz selbst in flüssiger Form, dass die Extrapolation einiger Eigenschaften (z. B. der Leitfähigkeit) solcher Lösungen auf das reine Salz nicht zu gewagt erscheint.

Man könnte gegen die auf solchem Wege erhaltenen Schlüsse einwenden, dass in dem unbekannten Teile die Kurve einen unerwarteten Knick erleiden kann, welcher das Resultat der Extrapolation gänzlich entwerten könnte.

Es ist mir aber gelungen, für ein Salz, das den anderen von mir studierten völlig analog ist, ohne Extrapolation eine vollständige Kurve zu erhalten, welche bis zu 100 % (reines Salz) ganz glatt verläuft. Sie ist den anderen extrapolierten Kurven völlig analog und bestätigt also die Rechtmässigkeit der Extrapolation.

Darin sehe ich die Bedeutung dieses Teiles der vorliegenden Arbeit, die also mittels einer ununterbrochenen Reihe der Messungen zwei bisher miteinander nicht verbundenen Teile der Elektrochemie vereinigt, nämlich die Elektrochemie der Lösungen mit derjenigen der geschmolzenen Salze.

Seit einiger Zeit suchte ich ein Salz, welches bei 100° (der Temperatur meiner Messungen) schon geschmolzen und in diesem Zustand mit Wasser unbegrenzt mischbar wäre, um eine ununterbrochene Serie der Verdünnungen erhalten zu können.

Den Daten von Retgers[1]) folgend glaubte ich, dass diesen For-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 45 (1890).

derungen das doppelte Nitrat von Ammonium und Silber entspreche. Als ich jedoch dieses Salz mit möglichster Sorgfalt in ganz wasserfreiem Zustande präpariert hatte, stellte es sich heraus, dass ich durch die ungenaue Zahl von Retgers, der den Schmelzpunkt dieses Salzes zu 97° bestimmt hatte[1]), irre geführt war. Mein wasserfreies Präparat schmolz nur bei 109° und konnte daher nicht in meinem Dampfthermostaten zur Ermittelung des Überganges von dem geschmolzenen Salze zu den verdünnten Lösungen untersucht werden.

Erst später bin ich auf das Doppelsalz $AgTl(NO_3)_2$ gekommen, welches bei 82·5° schmilzt und nach den Eigenschaften seiner Bestandteile Anlass zu glauben gab, dass es mit Wasser unbegrenzt mischbar ist. Das Experiment hat diese Erwartung bestätigt.

Was die technische Erfüllung der Extrapolation betrifft, so musste sie graphisch ausgeführt werden, da für die konzentrierten Lösungen keine Funktion, welche mit einer solchen Allgemeingültigkeit die Änderungen der Molarleitfähigkeit mit der Konzentration ausdrückt, wie es die bekannte Funktion von Kohlrausch für die verdünnten Lösungen tut, bekannt ist.

Bei der graphischen Extrapolation erhält die Auswahl des Koordinatensystems, in welchem die numerischen Resultate ausgedrückt sind, eine besondere Bedeutung.

Am natürlichsten wäre es, hier dasselbe Diagramm zu benutzen, in welchem die Extrapolation auf unendliche Verdünnung geschieht, d. h. das System μ, V.

Es ist aber in diesem Falle der Wert von V nicht bekannt, bis zu welchem man die Extrapolation führen soll. In der Tat ist er nicht $= 0$. Die Verdünnung V bezeichnet nämlich dasjenige Volum der Lösung, welches ein Grammol des Salzes enthält. Im Grenzfalle, wo das Lösungsmittel ganz verschwindet, ist das Volum der Lösung demjenigen des Salzes gleich. Dieses letzte (auf 1 Grammol bezogen) kann natürlich nicht Null gleich sein, sondern besitzt einen gewissen positiven Wert.

Dieser Wert kann jedoch nicht bestimmt werden, da die Dichte des Salzes in dem Zustande, in welchem wir es bei der Extrapolation betrachten, unbekannt ist.

Dies kann nicht der feste Aggregatzustand sein, da wir aus

[1]) Das von Retgers studierte Präparat war wohl nicht ganz trocken, was auch aus der Beschreibung von dessen Darstellung ersichtlich ist. Die von mir für den Schmelzpunkt ermittelte Zahl steht im Einklang mit der von Zawidzki (Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 721 (1904), bereits gefundenen.

flüssigen Lösungen extrapolieren. Es ist auch nicht der reale flüssige Zustand, da die Extrapolation in den meisten Fällen bei Temperaturen geschieht, welche unterhalb des Schmelzpunktes des Gelösten liegen. Wir können es deshalb mit dem unterkühlten Zustande vergleichen, aber wir besitzen keine Data über die Dichte in diesem Zustande.

Dieselbe Überlegung ist für die zu V inverse Grösse m — die Zahl Grammol pro Liter — gültig.

Aus den zwei Möglichkeiten, die Konzentration in Prozenten auszudrücken — in Gewichts- und Molarprozenten, hatten wir diejenige zu wählen, welche höhere Zahlenwerte für die Konzentration ergibt, d. h. den zu extrapolierenden Teil der Kurve verkürzt. Von diesem Standpunkt ist der Vorzug, infolge niedrigen Molargewichts des Wassers (18), den Gewichtsprozenten zu geben: so enthält die 86·9% (nach Gewicht) $AgNO_3$-Lösung nur 41·3 Molekularprozente; die $TlNO_3$-Lösung, welche 73·2 Gewichtsprozente enthält, ist nur 15·6 prozentig auf Molekularprozente gezählt.

Deshalb sind die numerischen Resultate der vorliegenden Arbeit, und auch diejenigen für NaJ bei 100° und für die Halogensalze des Zinks bei 25°[1]), welche schon bei dieser Temperatur zu hohen Konzentrationen gelangen, im Diagramm μ, p (%) ausgedrückt (siehe Fig. 1).

Die Verlängerungen der erhaltenen Kurven (punktiert) schneiden die Ordinate von 100% bei verschiedenen Werten des μ: $AgNO_3$ etwa bei 10, NH_4NO_3 — bei 5, $TlNO_3$ — bei 25, $AgTl(NO_3)_2$ — ohne Extrapolation — bei $\mu = 10{\cdot}7$.

Es wurden ausserdem bei 100° $CsCl$ und NaJ untersucht. Sie sind viel weniger löslich als die übrigen Salze, die ihnen entsprechenden $\mu - p$-Kurven sind daher kürzer, und deshalb liefert für sie die Extrapolation weniger zuverlässige Resultate.

Es ist schwierig, etwas bestimmtes über $CsCl$ auszusagen.

Für NaJ verläuft die Molarleitfähigkeits-Prozentgehaltkuve annähernd gradlinig von 50% bis zur höchsten erreichten Konzentration. Ihre Verlängerung schneidet die Ordinatenachse bei einem negativen Werte des $\mu = -35$ (annähernd). Diese absurde Zahl kann entweder durch die Annahme einer unerwarteten Krümmung bei höheren Konzentrationen oder durch die Nichtberücksichtigung der Viskosität erklärt werden.

1) Vgl. Über die anomale Dissoziation in wässerigen Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chemie **99** (1921).

In der Tat besitzen die konzentrierten Lösungen eine hohe innere Reibung und es können die nichtkorrigierten μ auch nicht annähernd den Dissoziationsgrad dieser Lösungen und individueller Salze ausdrücken.

Nach der Einführung der gewöhnlichen Viskositätskorrektion erhalten wir für dieselben Substanzen anomale Kurven $\mu\,\eta_a$, p (siehe

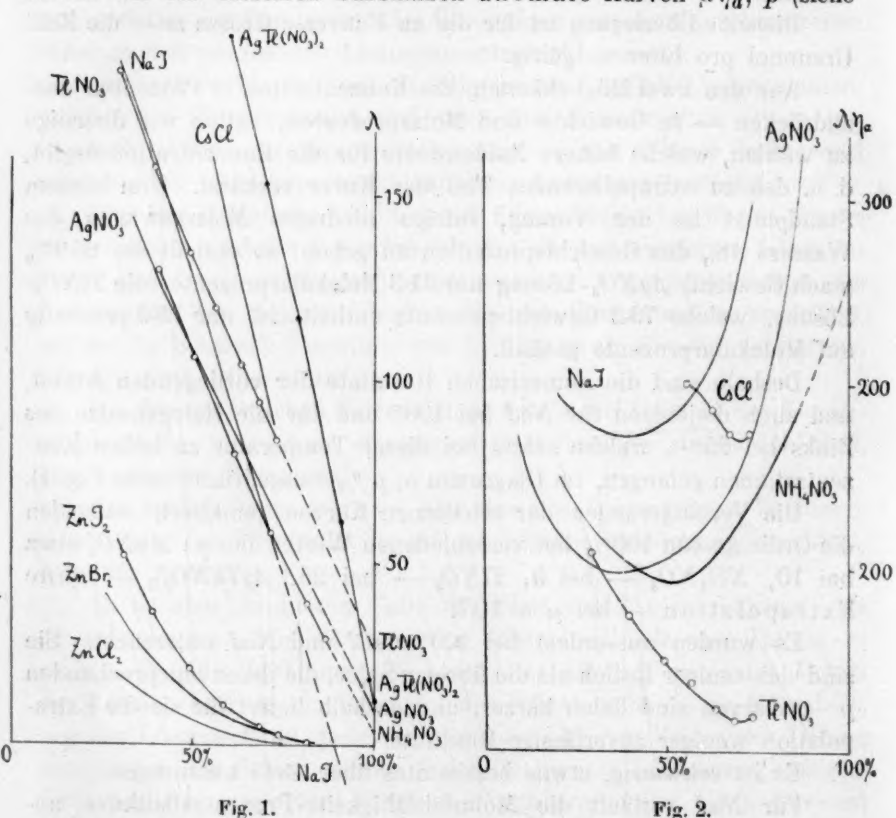


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 2), welche die Ordinate 100% bei hohen Werten von $\mu\,\eta_a$ schneiden (z. B. NH_4NO_3 — in der Nähe von $\mu = 290$).

Es wurde in einer anderen Arbeit[1]) wahrscheinlich gemacht, dass die wahre Form der Molarleitfähigkeitskurve in hoch konzentrierten wässerigen Lösungen anomal ist.

Es sind aber gewiss auch die $\frac{\mu\,\eta_a}{\mu_\infty}$-Werte nicht α gleich, da die

[1]) A. Rabinowitsch loc. cit.

Viskositätskorrektion überhaupt zu hoch ausfällt, sie sind aber der Wirklichkeit näher als die nichtkorrigierten $\frac{\mu}{\mu_\infty}$.

Es schneiden also alle korrigierten Molarleitfähigkeitskurven die Ordinate 100° bei positiven $\mu\eta_a$-Werten, d. h. es müssen die individuellen Salze in merklichem Grade dissoziiert sein.

Wir sind zu einem Schluss gekommen, der in vollem Einklang mit der Ansicht steht, welche von uns[1]) auf Grund der Extrapolation der Leitfähigkeitswerte der $AgNO_3$-Lösungen in Wasser und verschiedenen nicht wässerigen Lösungsmitteln geäussert wurde.

Jene Ansicht war aber methodisch weniger streng begründet, da die Extrapolation im Koordinatensystem μ, V ausgeführt wurde, d. h. auf ein nicht genau bestimmtes V.

Ausserdem wurde die Rechtmässigkeit der Einführung der Viskositätskorrektion, welche in manchen Fällen hohe Werte erreichte (bis $\eta_{rel.} = 18$ in Acetonitril), und folglich einen grossen Einfluss auf das Resultat ausübte, kritiklos angenommen.

Unser Schluss widerspricht der von Kraus[2]) geäusserten Ansicht, dass die Ionisationskurve für wässerige Lösungen beständig abnimmt und sich nach dem Werte Null als Grenze nähert. Kraus ist zu dieser Ansicht gekommen, indem er Äquivalentleitfähigkeitswerte der Lösungen von KJ extrapolierte, welche mit Vikositätswerten korrigiert waren. In der vorliegenden und einer bereits zitierten Arbeit wurde gezeigt, dass die entsprechende Kurve für $CsCl$, welche bei niedrigen Temperaturen derjenigen für KJ völlig analog ist, sich bei 100°, wo die Löslichkeit steigt, bei noch höherer Konzentration plötzlich nach oben krümmt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass dasselbe auch für KJ stattgefunden hätte, wenn wir seine Löslichkeit etwa durch Temperatursteigerung erhöht hätten. Wenn wir dann diese Kurve extrapolierten, würden wir sehen, dass sie die Ordinate 100° bei einem gewissen positiven Werte geschnitten hätte, was, wie oben ausgeführt, eine allgemeine Erscheinung ist.

5.

Diese allgemeine Folgerung steht im Einklang mit der gegenwärtigen Lehre über die elektrolytische Dissoziation flüssiger (geschmolzener) Salze[3]). Bis jetzt aber gibt es keine zuverlässige Me-

---

[1]) Sachanov und Rabinowitsch, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 859 (1015) (Russisch). Siehe auch: Sachanov, Journ. Phys. Chem. **21**, 169 (1917).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20** (1914).

[3]) Siehe z. B.: R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze 8, III, S. 289 ff.

thode zur genauen Bestimmung des numerischen Wertes ihrer Dissoziation. Die Extrapolation der Daten für hoch konzentrierte Lösungen kann dazu auch nicht dienen. Sie wird zu diesem Zweck nur dann benutzt werden können, wenn wir die Form genau kennen, in welcher sie eingeführt werden soll.

Das qualitative Resultat, zu welchem wir gekommen sind — dass das individuelle Salz ionisiert ist, findet Bestätigung von verschiedenen Seiten, nicht nur für den flüssigen Zustand, sondern in letzter Zeit auch für den festen kristallinischen Aggregatzustand.

Zwar wächst beim Schmelzen der Salze ihr Leitvermögen in den meisten Fällen sprungweise, es geschieht aber gleichzeitig eine enorme Änderung der Viskosität des Salzes, welches das Ansteigen der Leitfähigkeit völlig erklärt und die Annahme, dass der Dissoziationsgrad beim Schmelzen sich merklich ändert, überflüssig macht. Höchst interessant ist die Beobachtung von Tubandt und Lorenz[1]), dass die Leitfähigkeit des festen Jodsilbers sogar höher ist, als die des geschmolzenen.

Wir haben hier also ein Beispiel einer Substanz, welche im kristallinischen Zustande stärker ionisiert ist als im flüssigen.

Zur Erklärung der sogenannten Reststrahlen hat Nernst[2]) angenommen, dass sie durch die Wärmebewegung der Atome, welche mit elektrischen Ladungen versehen sind, d. h. der Ionen hervorgerufen sind. Diamant dagegen, wo die Ionisation unwahrscheinlich ist, gibt keine Reststrahlen, obgleich dessen Atome Wärmeschwingungen ausführen, deren Zahl, wie bei Salzen, aus der Wärmekapazität berechnet werden kann.

Schäfer und Schubert[3]) haben gezeigt, dass 34 Sulfate Maxima der Reflexion der Reststrahlen bei denselben Wellenlängen 9 μ und 16 μ besitzen. Sie werden offenbar durch das allen diesen Salzen gemeinsame Ion SO_4'' verursacht. 15 Karbonate geben auch Maxima der Reflexion bei 6·5 μ, 11·5 μ und 14·5 μ, welche dem gemeinsamen Jon CO_3'' gehören müssen.

Diese Vorstellung der selbständigen Existenz geladener Ionen in kristallinischen Salzen hat indirekte Bestätigung durch andere Methoden erhalten, welche zwar nicht im Stande sind die elektrischen Ladungen unmittelbar zu zeigen, aber die Existenz räumlich abgesonderter

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 513 (1914).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 608 (1911); siehe auch Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 257.

[3]) Ann. d. Physik [4], **50**, 283, 339 (1916).

Gruppen, welche ihrer Zusammensetzung nach mit den Ionen in wässerigen Lösungen zusammenfallen, unverkennbar beweisen.

Zu diesen Methoden gehört die von Bragg, welche z. B. gezeigt hat[1]), dass im Calcit die Atome des „Ions" CO_3 anderthalbmal näher zu einander liegen, als zum nächsten Calciumatom, oder anders, dass man das Kristall durch parallele Ebenen durchschneiden kann, in welchen abwechselnd in der einen nur *Ca*-Atome, in der anderen die Gruppen CO_3 liegen.

Dasselbe wurde für eine Reihe Karbonate, welche mit dem Calcit isomer sind, und auch für Natriumnitrat bewiesen.

Johnsen[2]) hat gefunden, dass bei der einfachen Schiebung des Calcits sich die Atome *Ca* und *C* unabhängig voneinander bewegen, die Atome des *O* dagegen zu drei zusammen von den nächstliegenden *C*-Atomen mitgerissen werden; es sind also *Ca* und CO_3 geometrisch und, so zu sagen, mechanisch abgesondert. Er schreibt ihnen auch elektrische Ladungen zu, was der Annahme der $C\ddot{a}$ und CO_3''-Ionen gleich kommt.

Joffe[3]), der sich auch dieser Ansicht anschliesst, führt eine Reihe Argumente zu ihrer Unterstützung an. Unter anderem äussert er die Meinung, dass die blaue Farbe der Kristalle des Kupfersulfats, wie in wässerigen Lösung, durch die Anwesenheit der Ionen bedingt ist.

Die quantitative Frage — über den Dissoziationsgrad kristallinischer Salze — ist bis jetzt nicht gelöst.

Die Versuche von Lorenz[4]), ihn elektrometrisch zu finden, und diejenigen von Poincaré[5]), Sachanov[6]) und Negbaur[7]) zu beweisen, dass er beim Schmelzen ungeändert bleibt, scheinen theoretisch nicht genug begründet zu sein.

Das von den Braggs gegebene Bild der Kristallstruktur scheint die Vorstellung der vollständigen Ionisation des Kristalls zu begünstigen: in jeder Masche des Kristallgitters befindet sich ein Ion, und ausser Ionen gibt es nichts.

Eine solche Ansicht ist jedoch zu schematisch.

Während der Wärmebewegung der Atome und Ionengruppen

---

[1]) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. A **89**, 468 (1914).

[2]) Physik. Zeitschr. **15**, 712 (1914).

[3]) Joffe und Kirpicheva, Journ. d. russ. phys.-chem Ges. **48**, 261 (1916) Russ.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 241 (1899).

[5]) Ann. d. Chim et de Phys. [6] **21** (1890) S. 343.

[6]) Russische Dissertation (1916).

[7]) Wied. Ann. **47**, 27 (1892).

können möglicherweise Elektronen von positiven Ionogenen sich abspalten, um sich mit negativen zu vereinigen. Es entstehen dann gleichzeitig zwei Ionen von entgegengesetzter Ladung. Im Gegenteil können negative Ionen ihre Ladung verlieren, um sie den positiven abzugeben. Bei diesem Prozesse verwandeln sich gleichzeitig zwei Ionen in zwei ungeladene Atome.

Es kann zwischen der Zahl der Übergänge der Elektronen in beiden Richtungen eine Art statistischen Gleichgewichts sich einstellen, welche den Dissoziationsgrad des gegebenen Salzes bestimmt.

Man soll auch nicht vergessen, dass in Lösung oder im flüssigen Elektrolyt alle vorhandenen Ionen an der Elektrizitätsüberführung teilnehmen, im festen Körper dagegen nur diejenigen, welchen es gelingt, infolge ihrer lebhaften Wärmebewegung oder anderer Gründe sich von den sie in den Maschen des Gitters zurückhaltenden molekularen oder elektrischen Kräften loszureissen.

Wir haben daher im festen Körper noch weniger Grund, aus den Leitfähigkeitsdaten genaue Daten über den Dissoziationszustand zu erhalten, als in flüssigen Elektrolyten.

Nach dem Schmelzen des Salzes fängt eine grössere Zahl Ionen an der Elektrizitätsüberführung teil zu nehmen, aber infolge grösserer Freiheit der Bewegungen und öfterer Zusammenstösse der Ionen wird die Wahrscheinlichkeit ihrer Rekombination (analog der „Molisation" der Gasionen) vergrössert, was die Leitfähigkeit sogar vermindern kann, wie z. B. Tubandt und Lorenz gefunden haben.

6.

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich kurz in folgender Weise zusammenstellen.

In einem von mir konstruierten Dampfthermostat, eine besondere Methodik benutzend, wurden bei 100° das Leitvermögen, die Viskosität und Dichte einer Reihe wässeriger Salzlösungen bis zu hohen Konzentrationen verfolgt.

Beim Doppelsalz $AgTl(NO_3)_2$ wurden diese Messungen nicht nur mit einer Reihe konzentriertester Lösungen angestellt, die sehr wenig Wasser enthielten, sondern bis auf das geschmolzene Salz selbst ausgedehnt.

Die Molarleitfähigkeitskurven anderer Salze wurden auf das individuelle Salz extrapoliert — graphisch im Diagramm μ, p, wobei die meisten Salze für $p = 100\%$ positive Werte von μ ergaben.

Nach der Einführung der Viskositätskorrektion erhielten alle Molar-

leitfähigkeitskurven eine anomale Form und ergaben bei der Verlängerung bis $p = 100\,\%$ hohe Werte von $\mu\eta_a$, und folglich von $\alpha = \frac{\mu\eta_a}{\mu_\infty}$.

Die wahren Werte für α der individuellen Salze liegen zwischen den Zahlen, die aus der korrigierten und nicht korrigierten Molarleitfähigkeit erhalten sind, näher zu den ersten, da es a. a. O. gezeigt wurde, dass der Gang der Dissoziation in hoch konzentrierten Lösungen anomal ist.

Die Schlüsse, welche durch Extrapolation erhalten sind, werden völlig durch die Form der vollständigen Molarleitfähigkeitskurve für das Salz $AgTl(NO_3)_2$ bestätigt, welche bis zum individuellen geschmolzenen Salz ganz glatt verläuft.

Die Schlüsse über die elektrolytische Dissoziation des individuellen Salzes beziehen sich auf den flüssigen (überkühlten) Zustand desselben.

Sie werden durch Literaturangaben über die Dissoziation geschmolzener und kristallinischer Salze bestätigt, deren numerischer Wert jedoch bis jetzt nicht genau bestimmt werden konnte.

Es ist meine angenehme Pflicht, auch an diesem Ort meinen tiefen Dank dem Herrn Prof. A. N. Sachanov, dem Vorstand des Laboratoriums der Physikalischen Chemie der Neurussischen Universität, wo diese Arbeit durchgeführt wurde, auszusprechen.

Odesssa, Universität.

Die Umkehrung der Molarleitfähigkeitskurven und die anomale Dissoziation.

III. Abhandlung.

Von

A. J. Rabinowitsch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 21.)

1.

Die Erscheinung der „anomalen Dissoziation“, welche in der Abnahme des Dissoziationsgrades (bzw. der Molarleitfähigkeit) mit steigender Verdünnung besteht, ist schon längst bekannt[1]. Sie findet meist in nichtwässerigen Lösungen statt, in desto klarer ausgeprägtem Grade, je niedriger die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Was die theoretische Erklärung dieser Tatsachen betrifft, so könnte man in dieser Richtung viele Versuche nennen, hier aber werde ich nur die wichtigsten Hypothesen erwähnen.

Die erste ist die Theorie der Selbstionisation [„self-ionization“][2], welche eigentlich nichts erklärt und vielmehr nur die Tatsache feststellt, dass, wenn ein Elektrolyt in einem nichtwässerigen Lösungsmittel gelöst wird, dessen Dissoziationsgrad (in einem gewissen Kon-

---

[1] Was die Literatur der anomalen Dissoziation betrifft, verweise ich auf eine Übersicht von A. Sachanov in der Zeiitschr. f. Elektrochemie **20**, 529 (1914), wo die meisten empirischen Gesetzmässigkeiten auf diesem Gebiete, wie auch die wichtigsten sie erklärenden Hypothesen zusammengestellt sind.

[2] Franklin, Journ. of Phys. Chem. **15**, 675 (1911). Bousfield und Lowry, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. **204**, 253 (1905).

zentrationsgebiete) mit der Zunahme der Konzentration steigt, als ob das Elektrolyt auf sich selbst ionisierend wirkte.

Im Anschluss an diese Betrachtungsweise steht die zweite Gruppe der Hypothesen, welche die ionisierenden Bestandteile des Salzes präzisieren und zwar annehmen, dass es die Ionen des Salzes sind, die in solcher Weise wirken [1]).

Diese Theorie will nicht nur die anomale Dissoziation, sondern auch andere Erscheinungen in Lösungen erklären, wie z. B. die Anomalie der starren Elektrolyte, die Neutralsalzwirkung bei katalytischen Reaktionen usw.

In seiner Kritik dieser Theorie zeigt Sachanov [2]), dass die Folgerungen, welche die letztgenannten Autoren aus einer von ihnen aufgestellten Verdünnungsformel ziehen, nicht völlig berechtigt sind, da diese Formel mehr die Bedeutung einer empirischen Formel, als eines allgemeinen Gesetzes hat. Überdies kann uns die gute Anwendbarkeit dieses Verdünnungssatzes nicht zwingen, die Abweichungen der Elektrolyte von dem rationellen Ostwaldschen Verdünnungssatze durch die ionisierende Wirkung der Ionen zu erklären, da es andere Verdünnungsformeln [3]) gibt, welche nicht weniger genau als die von Kraus und Bray den Tatsachen entsprechen und die gerade entgegengesetzte Erklärung zulassen — durch die ionisierende Wirkung der undissoziierten Moleküle.

Die beschleunigende Wirkung der Neutralsalze bei der Katalyse, die früher [4]) dem ionisierenden Einfluss der Ionen zugeschrieben wurde, wird in den letzten Jahren als die Wirkung des undissiierten Teils der Salzmoleküle erklärt [5]).

Eine andere Hypothese, die weniger die chemischen Bestandteile, als die physikalische Ursache der ionisierenden Wirkung der Salze berücksichtigt, wurde von Euler [6]) und Walden [7]) aufgestellt.

---

[1]) Euler, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 619 (1899). Lewis und Wheeler, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 179 (1906). Kraus und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1315 (1913).

[2]) Loc. cit. siehe auch die russ. Dissertation desselb. Autors.

[3]) Kendall, Journ. of. phys. Chem. **19**, 193 (1915). de Szyskowski, Med. Vet. Nob. **3**, 2 (1914).

[4]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899). Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 619 (1899); **32**, 348 (1900); **36**, 659 (1901).

[5]) Siehe z. B. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 535 (1912). Acree, Am. Chem. Journ. **49**, 345 (1913).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 619 (1899).

[7]) Bull. Ac. Imp. Soc. St.-Pb. 1097 (1913).

Sie nimmt an, dass die Einführung des Salzes die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und somit nach der Nernst-Thomsonschen Regel seine dissoziierende Kraft erhöht.

Diese Erscheinung wurde in vielen Fällen (besonders von Walden) experimentell festgestellt.

Sie ist aber nicht notwendig mit anomaler Dissoziation verknüpft. Andererseits hat Godlewski[1]) die anomale Zunahme der Molarleitfähigkeit in Lösungen von Essigsäure in Amylalkohol beobachtet, deren Dielektrizitätskonstante mit steigender Konzentration abnahm. Steele, Mc Intosh und Archibald[2]) haben einen nahezu gleichen Gang der anomalen Dissoziation für Lösungen von Blausäure und Äther in flüssigem Chlorwasserstoff gefunden, obgleich das erste „Elektrolyt" eine mehr als zwanzigmal grössere Dielektrizitätskonstante besitzt als das zweite.

Nach der Meinung Sachanovs[3]) genügen die durch gelöste Körper verursachten meistens nicht sehr beträchtlichen Änderungen der Dielektrizitätskonstante nicht zur Erklärung des bisweilen enormen Zuwachses der Molarleitfähigkeit mit der Konzentration: so übertrifft die Molarleitfähigkeit der Normallösung von Anilin in Essigsäure zehnmal diejenige der Dezinormalen; die Molarleitfähigkeit der $2N$-Lösung von Anilin in Propionsäure ist hundertmal grösser als die der $\frac{N}{2}$.

Die Hypothesen der vierten Gruppe endlich berücksichtigen die Tatsache, dass die anomale Dissoziation immer von der Polymerisation des Elektrolyten begleitet ist.

Steele, Mc Intosh und Archibald[4]) haben angenommen, dass in nichtwässerigen Lösungsmitteln mit niedrigen Dissoziationskonstanten nur die polymeren Moleküle der gelösten Salze (in Verbindung mit denen des Lösungsmittels) zur elektrolytischen Dissoziation befähigt seien.

Da der Polymeriegrad mit steigender Verdünnung nach dem Massenwirkungsgesetze abnehmen muss, wird auch der Dissoziationsgrad mit der Verdünnung sinken, d. h. sich anomal ändern. Die englischen Autoren haben die mathematische Seite dieser Theorie entwickelt und sind zu Formeln gekommen, die mit den Tatsachen in Übereinstimmung stehen.

---

1) Rozprawy Akad. Um. ro Krakowe Urydz. mat.-przyr. Tom. A. **4**, 158 (1904).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 129 (1906).
3) Dissertation, S. 79 (russ.)
4) Loc. cit.

Diese Theorie, die Theorie der „stromleitenden Komplexe“ genannt (da die polymeren Moleküle auch komplexe Ionen bilden), wurde von Sachanov[1]) etwas entwickelt, der zu weiteren Schlüssen gelangt ist, welche von der Erfahrung bestätigt wurden. Kraus[2]) ist gegen diese Hypothese mit einer Kritik hervorgetreten, die eine Antwort von Sachanov[3]) herausgerufen hat.

Die schwache Seite der Theorie der stromleitenden Komplexe besteht darin, dass ihr mathematischer Ausdruck die Solvatation, d. h. die teilweise Verbindung des Gelösten mit dem Lösungsmittel, nicht berücksichtigt. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass diese Solvatation stattfindet, worauf schon die englischen Autoren hingewiesen haben. Sie führen dafür folgende Gründe an:

1. dass der Lösungsakt häufig mit grossen thermischen Effekten begleitet wird,

2. dass Solvate mit verschiedenem Gehalt an Lösungsmittel chemisch isoliert wurden und

3. dass die Annahme von deren Existenz in der Lösung in manchen Fällen notwendig ist, zur Erklärung der Möglichkeit der Ionisation, wie z. B. beim Aceton in Bromwasserstoffsäure: es ist sehr schwer, sich die elektrolytische Dissoziation des reinen Aceton $(CH_3)_2CO$, wenn auch in polymerisiertem Zustande, vorzustellen; dagegen vermag das Solvat $[(CH_3)_2CO]n\,HBr$ leicht Bromionen abzuspalten.

Eine logische Verbindung der Solvatation mit der Polymerisation, d. h. der Beweis, dass beide Prozesse, wenigstens in Lösungsmitteln mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten, eng zusammenhängen müssen, scheint mir auf Grund der von J. J. Thomson[4]) entwickelten Betrachtungen möglich.

Ich habe die Absicht darüber ausführlicher am eben angeführten Orte zu sprechen.

Hier aber will ich einen, wie es mir scheint, neuen Fall der anomalen Dissoziation anführen, welcher nur zum Vorschein kommt, wenn wir uns einer neuen Betrachtungsweise der Molarleitfähigkeitskurven bedienen, die ich als Umkehrung bezeichnet habe. Es ist möglich, dass auch andere Fälle, die schon früher bekannt waren, auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden können. Vereinigt mit der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **80**. 20 (1912); **83**, 134 (1913). Journ. Phys. Chem.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20** (1914); auch Kraus und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1315 (1912).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 529 (1914).

[4]) Phil. Mag. (6) **27**, 757 (1914).

Theorie der stromleitenden Komplexe wird uns das instandsetzen, eine allgemeinere Definition der anomalen Dissoziation zu geben.

2.

Die Begriffe des Gelösten und Lösungsmittels sind konventionell und umtauschbar. Im Falle hoch konzentrierter Lösungen, welche von mir untersucht wurden und bis 85 % des gelösten Salzes enthielten, sind wir berechtigt, das quantitativ vorherrschende Salz als das Lösungsmittel zu betrachten und das Wasser — als das Gelöste. Noch natürlicher wird der Umtausch, wenn beide Bestandteile der Lösung Flüssigkeiten sind.

Es kann streng gesprochen nur dann von einer Unterscheidung von Lösungsmittel und Gelöstem die Rede sein, wenn wir als Lösungsmittel diejenige Komponente geradezu definieren, welche im Gemische mehr als 50 Gewichts-, Molar- oder Volumprozente ausmacht.

Es wird indessen bei der Darstellung der Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen als Funktion der Konzentration — in Molarleitfähigkeitswerten — immer eine scharfe aber nicht immer eine richtige Unterscheidung zwischen den Begriffen „Gelöstes“ und „Lösungsmittel“ gemacht.

Da die die spez. Leitfähigkeit x natürlich nicht davon abhängt, welche der beiden Komponenten wir als Lösungsmittel bezeichnen, wird offenbar der Unterschied mit den Werten der Verdünnung V (oder Konzentration c) eingetragen.

In der Tat bezeichnet die Verdünnung V dasjenige veränderlichen Volum, in welchem ein konstantes Gewicht — ein Grammäquivalent des Gelösten — sich befindet. Wenn wir dagegen ein konstantes Gewicht des Lösungsmittels betrachten (ein Grammäquivalent) und die Volumina der Lösung aufsuchen, in welchen es enthalten ist, so werden die beiden Komponenten der Lösung ihre Rolle austauschen. Wir werden neue Verdünnungen V_1 erhalten, welche sich auf das ehemalige Gelöste als Lösungsmittel beziehen. Diese V_1, mit x multipliziert, werden uns neue $\mu_1 = x V_1$ liefern.

Wenn wir diese neuen μ_1 und V_1 Werte graphisch darstellen, bilden sie eine neue „Molarleitfähigkeitskurve“, welche in Beziehung zur ursprünglichen (im System μ, V) „umgekehrt“ ist.

Das hat uns Anlass gegeben, den Übergang, der dazu führt, als „Umkehrung“ der Molarleitfähigkeitskurven zu bezeichnen.

Da die ursprüngliche Verdünnung durch die Formel

$$V = \frac{M}{10pd} \tag{1}$$

gegeben ist, wo M das Molar-(bzw. Äquivalent-)gewicht des Gelösten (Elektrolyten), p dessen Gewichtsprozente, d die Dichte der Lösung bezeichnen, kann man die neue Verdünnung nach der Gleichung

$$V_1 = \frac{M_1}{10\,d\,(100 - p)} \tag{2}$$

berechnen, wo M_1 das Molar-(bzw. Äquivalent)gewicht des neuen Elektrolyts (ursprünglichen Lösungsmittels) bezeichnet. $(100 - p)$ ist offenbar dessen Prozentgehalt in der Lösung.

Die „umgekehrte" Molarleitfähigkeit wird

$$\mu_1 = xV_1. \tag{3}$$

Wenn wir aber V_1 berechnen wollen, ohne die Daten über d zu gebrauchen (welche in vielen Messungen, besonders in verdünnten Lösungen, da hier die Verdünnung einfach nach dem Volum geschieht, fehlen) so werden wir, indem wir aus der Formel (1)

$$10\,d = \frac{M}{pV}$$

entnehmen, leicht

$$V_1 = V\frac{M_1}{M}\,\frac{p}{100 - p} \tag{4}$$

erhalten.

3.

Wenden wir jetzt diese Formeln in einem konkreten Falle — der Essigsäure in Wasser gelöst — an.

Wie bekannt, gehorchen hier die Änderungen der Molarleitfähigkeit dem klassischen Verdünnungsgesetz von Ostwald. Wenn wir dagegen die Lösungen des Wassers in Essigsäure betrachten, finden wir die anomale Dissoziation[1]). Um die ganze Kurve „umzukehren", werden wir die Leitfähigkeitsbestimmungen benutzen, welche von Kohlrausch und Otten ausgeführt sind. Sie sind hier in der Tabelle 1 wiedergegeben, und zur Berechnung der Daten der Tabelle 1a benutzt. Hier und in allen folgenden Tabellen entspricht die Bezeichnung $\mu = 10^3 xV$ derjenigen von Kohlrausch Λ[2]).

---

[1]) Sachanov, Dissertation S. 61 (russ.).

[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte S. 155.

Tabelle 1.
Essigsäure in Wasser gelöst.

p% Essigsäure	d 18°/4°	V	$10^3 x$	μ
0·3	—	20·0	0·318	6·36
1	—	5·99	0·584	3·50
5	1·0058	1·193	1·225	1·464
10	1·0133	0·592	1·526	0·904
20	1·0257	0·293	1·605	0·470
30	1·0393	0·192	1·401	0·270
40	1·0496	0·143	1·081	0·155
50	1·0600	0·113	0·740	0·0838
60	1·0655	0·0938	0·456	0·0428
70	1·0685	0·0803	0·235	0·0189
80	1·0690	0·0702	0·081	0·0057
90·87	1·0672	0·0619	0·024	0·00149
95·92	1·0613	0·0590	0·0004	0·000024
99·7	1·0485	0·0574	0·00004	0·000002

Tabelle 1a.
Wasser in Essigsäure gelöst.

p% Wasser	V_1	μ_1	A ($n = 1·26$)
99·7	0·0181	0·0057	—
99·0	0·01815	0·0106	—
95·0	0·01885	0·0231	—
90·0	0·0198	0·0301	—
80·0	0·0220	0·0352 max.	—
70·0	0·0247	0·0347	—
60·0	0·0286	0·0309	1·16
50·0	0·0340	0·0251	1·17
40·0	0·0421	0·0193	1·18
30·0	0·0562	0·0132	1·17
20·0	0·0843	0·00682	—
9·13	0·185	0·00443	—
4·08	0·416	0·000166 min.	—
0·3	5·73	0·000229	—

Wie wir aus den Zahlen dieser Tabellen und aus der Fig. 1, die sie graphisch darstellt, ersehen, ist die erste Kurve der Molarleitfähigkeit normal, die zweite aber steigt anfangs mit der Verdünnung bis zu einem Maximum (bei der Verdünnung $V_1 = 0·022$) um dann anomal abzunehmen, bis zu einem kaum merkbaren Minimum (bei $V_1 = 0·416$ Liter/Grammol.).

Die Deutung dieser Kurve ist klar, wenn wir den früheren Standpunkt behalten, d. h. sie ausschliesslich als die Umkehrung der ersten betrachten und uns erinnern, dass hier die Ionen nicht vom „Elektro-

lyten" dem Wasser — sondern vom Lösungsmittel — der Essigsäure stammen, ganz so wie es wäre, wenn wir, wie gewöhnlich, die Essigsäure als im Wasser gelöst betrachtet hätten.

Die konzentriertesten Lösungen von Wasser in Essigsäure (d. h. die verdünntesten in der gewöhnlichen Rechnung) enthalten auf den konstanten Betrag 1 Grammmol Wasser sehr wenig Säure, und wäre die letzte auch völlig dissoziiert, so wäre doch die Gesamtzahl der

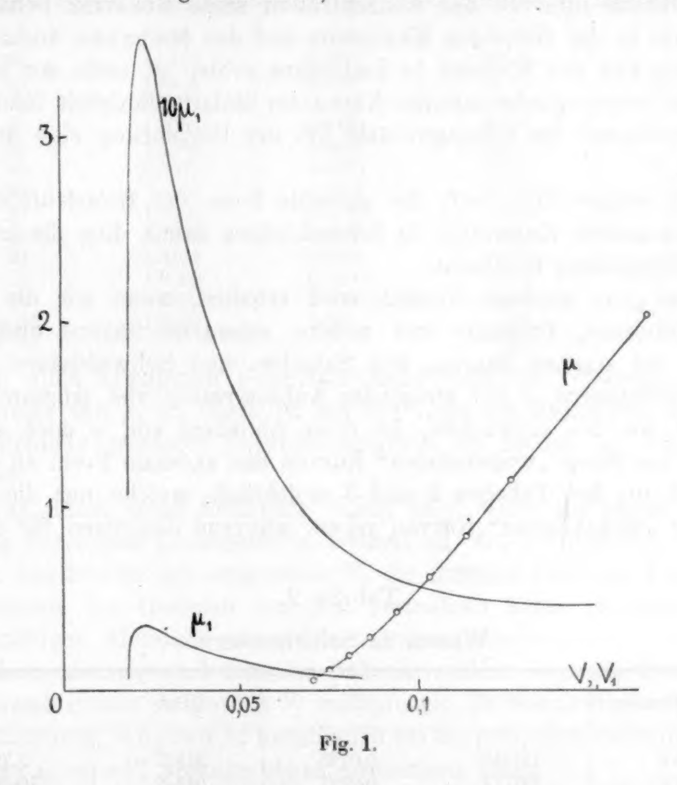


Fig. 1.

Ionen klein. Sie wächst mit steigender „Verdünnung" V_1, d. h. mit steigendem Säuregehalt, aber nur bis zu einem gewissen Maximum, wo dem Anstieg der Ionenzahl ein Ende gelegt wird, da der Dissoziationsgrad α mit zunehmender Konzentration der Säure schneller, als die letzte steigt, zu fallen beginnt.

Dieser Teil der „umgekehrten" Kurve verläuft „anomal".

Es findet also in diesem Falle die „anomale Dissoziation" ihre Erklärung darin, dass nicht das „Elektrolyt", sondern das „Lösungsmittel" den Strom leitet.

Es kann der Zweifel sich erheben, ob dies wirklich die wahre anomale Dissoziation sei. Als Kriterium dafür nimmt Sachanov[1]) die Anwendbarkeit auf die betreffende Kurve der Gleichung

$$\mu V^n = A = \text{konst. an.}$$

In der letzten Spalte der Tabelle 1a führe ich die Werte von A mit $n = 1{\cdot}26$[2]) berechnet an, welche zeigen, dass A in einem ziemlich grossen Intervall der Konzentration seine Konstanz behält und sich nur in der Nähe des Maximums und des Minimums ändert.

Der Fall des Wassers in Essigsäure gelöst ist nicht der einzige, wo die ursprüngliche normale Kurve der Molarleitfähigkeit infolge des Leitvermögens des Lösungsmittels bei der Umkehrung eine anomale liefert.

So erklärt Walden[3]) die anomale Form der Molarleitfähigkeitskurve mancher Elektrolyte in Schwefelsäure damit, dass die letzte in der Stromleitung teilnimmt.

Ein ganz analoges Resultat wird erhalten, wenn wir die Kurve für Ameisen-, Propion- und andere schwache Säuren umkehren. Sogar bei starken Säuren, wie Salpeter- und Schwefelsäure, deren Dissoziationsgrad α mit steigender Konzentration viel langsamer abnimmt, als bei schwachen, ist diese Abnahme von α doch schnell genug um ihren „umgekehrten" Kurven die anomale Form zu geben. Das ist aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich, welche nur die Daten für die „umgekehrten" Kurven geben, während diejenigen für die ur-

Tabelle 2.

Wasser in Salpetersäure.

p % Wasser	d 18°/4°	V_1	$10^3 x$	μ_1
93·8	1·0346	0·0185	312·3	5·79
87·6	1·0717	0·0191	541·8	10·36
81·4	1·1105	0·0199	690·1	13·75
75·2	1·1525	0·0208	767·6	15·97
69·0	1·1946	0·0218	781·9	17·07
62·8	1·2372	0·0232	754·5	17·48 max.
56·6	1·2786	0·0249	699·8	17·41
50·4	1·3190	0·0271	634·1	17·17
44·2	1·3560	0·0300	565·2	16·97
38·0	1·3871	0·0341	496·4	16·95

[1]) Dissertation S. 8 (russ.).

[2]) Dieser Wert wurde durch Probieren erhalten.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 383 (1904).

sprünglichen Kurven in Kohlrausch und Holborns[1]) „Leitvermögen der Elektrolyte" zu finden sind.

Tabelle 3.
Wasser in Schwefelsäure.

p%	$d\,18^0/4^0$	V_1	$10^3 x$	μ_1
95	1·0331	0·0183	208·5	3·82
90	1·0673	0·0187	391·5	7·51
80	1·1414	0·0197	652·7	12·87
70	1·2207	0·0211	738·8	15·56
60	1·3056	0·0230	680·0	15·84
50	1·3984	0·0258	540·5	13·92
40	1·5019	0·0300	372·6	11·16
30	1·6146	0·0372	215·7	8·01
20	1·7320	0·0520	110·5	5·74
15	1·7827	0·0673	98·0	6·60
10	1·8167	0·0991	107·5	10·65
5	1·8368	0·1960	102·5	20·10
3	1·8390	0·3263	80·0	26·10
0·6	1·8354	1·635	8·5	13·9

In allen erwähnten Beispielen kann man die Verschiebung des Maximums von μ_1 im Vergleich mit der Lage des Maximums des x in der Richtung grösserer Verdünnungsgrade (im System μ_1, V_1) wahrnehmen.

Das findet seine Erklärung darin, dass, wenn die ganze Stromleitung durch das Lösungsmittel bedingt ist, die Vermehrung des Betrages des letzten mit steigendem V_1 die absolute Zahl der Ionen (auf 1 Grammol. des Gelösten bezogen) vermehren kann, ungeachtet der gleichzeitigen Abnahme seines Dissoziationsgrades α.

Mathematisch wird dasselbe dadurch erklärt, dass die Werte von x, die, mit immer steigenden V_1 multipliziert, μ_1-Werte ergeben, neben dem Maximum langsamer herabfallen als bei grösseren Verdünnungen, so dass $\mu_1 = x V_1$ anfangs etwas anwachsen kann.

4.

Wenden wir uns jetzt zu solchen Kurven, welche schon in ihrer ursprünglichen Form anomal sind. Im voraus könnte man glauben, dass sie bei der Umkehrung normale Molarleitfähigkeitskurven ergeben werden. Wie wir aber weiter unten sehen werden, müssen dazu ganz spezielle Bedingungen erfüllt sein: die eine Komponente der

[1]) Loc. cit. S. 154, 156.

Tabelle 4.

Anilin in Essigsäure.

p% Anilin	$d_{21°}$	V	$10^3 x$	μ
0	1.053	∞	—	—
0.31	1.054	28.5	0.002	0.061
0.63	1.055	14.0	0.005	0.075
1.87	1.058	4.70	0.046	0.216
4.[illegible]0	1.065	1.82	0.450	0.820
9.06	1.075	0.956	1.547	1.478
11.42	1.079	0.755	2.076	1.568
12.33	1.081	0.698	2.255	1.574
13.94	1.083	0.616	2.462	1.518
17.47	1.087	0.490	2.787	1.366
20.55	1.089	0.416	2.894	1.203
29.10	1.092	0.293	2.803	0.821
40.60	1.085	0.211	2.554	0.539
49.94	1.075	0.173	2.420	0.420
6[illegible].42	1.063	0.145	1.990	0.288
72.75	1.050	0.122	0.913	0.111
81.80	1.039	0.109	0.206	0.023
90.00	1.030	0.104	0.014	0.0014
93.57	1.026	0.097	0.004	0.0004
95.23	1.024	0.095	0.002	0.0002
100.00	1.018	—	—	—

Tabelle 4a.

Essigsäure in Anilin.

p% Essigsäure	V_1	μ_1
100	(0.0570)	—
99.69	0.0571	0.00012
99.37	0.0572	0.00030
98.13	0.0578	0.00266
95.20	0.0592	0.0267
90.94	0.0614	0.0950
88.58	0.0628	0.1305
87.67	0.0634	0.1429
86.06	0.0644	0.1586
82.53	0.0669	0.1823
80.75	0.0683	0.1952
70.90	0.0775	0.217
59.40	0.0931	0.238
39.58	0.1638	0.326
27.25	0.210	0.191
18.20	0.311	0.064
10.00	0.583	0.0081
6.43	0.910	0.0039
4.77	1.23	0.0026
0	∞	—

Lösung muss dazu hinsichtlich ihrer ionisierenden Kraft sehr beträchtlich von der anderen abweichen, wie es im Falle Essigsäure—Wasser vorkommt.

Solche Paare, wie Essigsäure—Anilin, Essigsäure—Pyridin liefern dagegen bei der Umkehrung ebenfalls anomale Kurven, wie es z. B. die Tabellen 4 und 4a zeigen, welche nach Konowalows[1]) Daten berechnet sind.

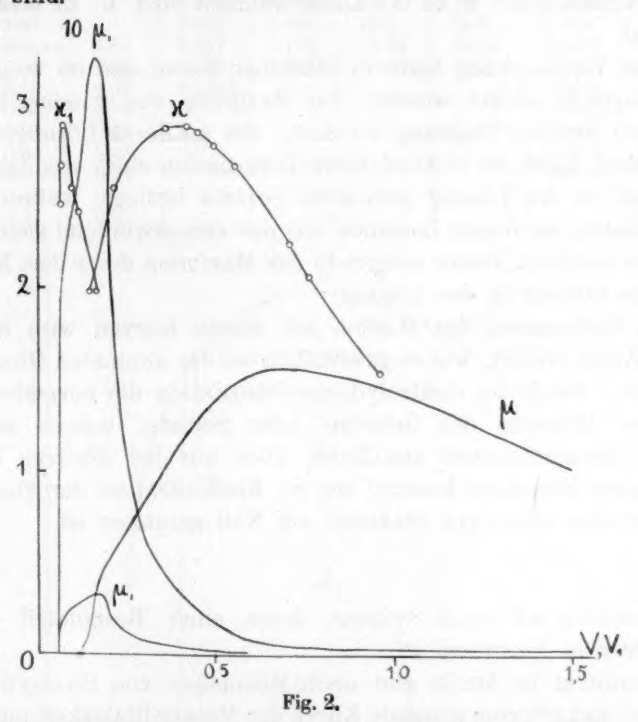


Fig. 2.

Diese Resultate sind auf Fig. 2 graphisch dargestellt. Ganz analoge Resultate wurden für das Paar Essigsäure-Pyridin[2]) erhalten.

Die beiden Paare zeigen Maxima auf den ursprünglichen sowie auf den „umgekehrten" Molarleitfähigkeitskurven; die Lage dieser Maxima ändert sich jedoch bei der Umkehrung.

Diese beiden Maxima der μ- und der μ_1-Werte entsprechen einem und einzigen Maximum der x-Werte auf zwei verschiedenen Koordinatensystemen μ, V und μ_1, V_1 umgerechnet.

---

[1]) Wied. Ann. **49**, 733 (1893).

[2]) Nach den Zahlen von H. Patten, Journ. Phys. Chem. **6**, 554 (1902).

So fällt z. B. im Paare Anilin-Essigsäure das Maximum der x-Werte auf eine Lösung, welche 21 % Anilin (79 % Essigsäure) dem Gewicht nach enthält. Das entspricht den Verdünnungen: $V = 0{\cdot}4$ Liter/Grammol Anilin und $V = 0{\cdot}07$ Liter/Grammol Essigsäure. Die Maxima der Molarleitfähigkeiten befinden sich aber nicht auf diesen Verdünnungen, sondern sind beide in der Richtung bzw. verdünnterer Lösungen verschoben: μ zu 0·7 Liter/Grammol und μ_1 zu 0·165 Liter/Grammol.

Diese Verschiebung kann in ähnlicher Weise wie im vorangehenden Paragraph erklärt werden; das Maximum von x selbst hat aber hier einen anderen Ursprung als dort. Bei mittleren Lösungen ist die Leitfähigkeit durch die elektrolytische Dissoziation eines von den beiden Komponenten der Lösung gebildeten Solvats bedingt, während diese Komponenten im reinen Zustande ein nur verschwindend kleines Leitvermögen besitzen. Daher entspricht das Maximum des x dem Maximalgehalt des Solvats in der Lösung.

Das Vorkommen der Minima auf diesen Kurven wird in ebensolcher Weise erklärt, wie es gewöhnlich bei der anomalen Dissoziation geschieht[1]: durch die elektrolytische Dissoziation der normalen, nicht polymeren Moleküle des Gelösten (oder Solvats), welche auch bei höheren Konzentrationen stattfindet, aber nur bei höheren Verdünnungen zum Vorschein kommt, wo die Konzentration der viel besser stromleitenden Komplexe praktisch auf Null gesunken ist.

5.

Betrachten wir jetzt Systeme, deren einer Bestandteil ein typisches binäres Elektrolyt ist.

Silbernitrat in Anilin gibt nach Messungen von Sachanov und Przeborowsky[2]) eine anomale Kurve der Molarleitfähigkeit mit einem Maximum bei $V = 1{\cdot}5$ und einem Minimum bei etwa 50 Liter/Grammmol. Diese Daten sind zur Berechnung der „umgekehrten" Kurve in der Tabelle 5 benutzt. Die zwei ersten Spalten, welche auf die Verdünnungen 0·543 und 0·570 sich beziehen, sind weniger zuverlässig als die übrigen, da für sie die Werte der Dichten d_{25° nicht von den Autoren gemessen, sondern von mir aus ihren anderen Daten extrapoliert sind.

---

[1]) Franklin und Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 216 (1905); **29**, 1395 (1907); Walden, Bull. Ac. Imp. d. Sc. St. Pet. **7**, 1093 (1913); Sachanov, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 145 (1913).

[2]) Journ. Russ. Chem. Soc. **47**, 849 (1915 (Russ.).

Tabelle 5 [1]).

$AgNO_3$ in Anilin						Anilin in $AgNO_3$		
V	μ	M	$10^4 x$	d_{25}	$p\%$ $AgNO_3$	$p\%$ Anilin	V_1	μ_1
0·543	0·62	—	1·142	1·207	26	74	0·1041	0·119
0·570	0·76	—	1·333	1·202	25	75	0·1032	0·1375
0·911	1·57	—	1·723	1·158	16·1	83·9	0·0957	0·1651
1·560	1·96 max.	4·57	1·257	1·112	9·79	90·21	0·0927	0·1165
3·24	1·54	2·25	0·475	1·064	4·93		0·0920	0·0437
6·76	0·85	1·01	0·1257				0·0919	0·0116
10·41	0·64	0·70					0·0917	0·0056
26·38	0·36	0·37					0·0917	0·00116
32·6	0·34	0·35					0·0916	0·00095
52·4	0·32 min.	0·33					0·0914	0·00055
112·9	0·33	0·33						
186·6	0·37	0·37						

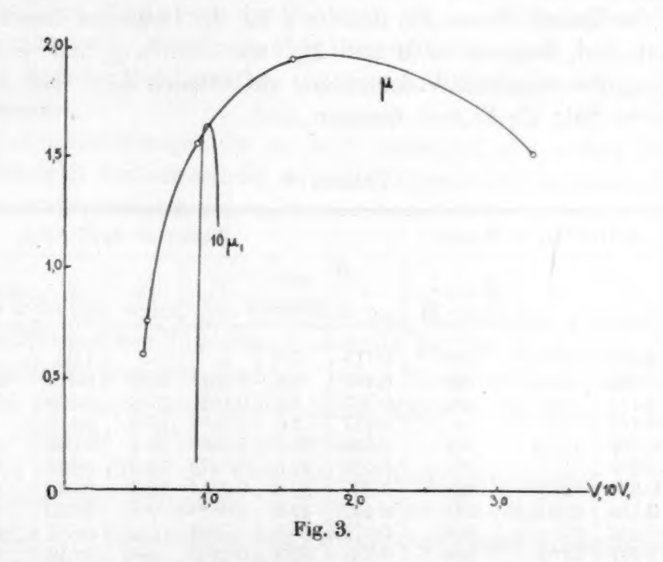


Fig. 3.

Die konzentrierten Lösungen von $AgNO_3$ in Anilin besitzen eine sehr hohe Viskosität, die nach den üblichen Methoden sogar nicht genau gemessen werden konnte. Wenn wir sie berücksichtigen, indem wir mit ihren Werten die μ-Werte multiplizieren, erhalten wir die Kolumne M, die den anomalen Gang dieser Funktion zeigt.

Bei der Umkehrung erhalten wir ebenso eine anomale Molarleitfähigkeitskurve. Sie ist der entsprechenden Kurve bei Essigsäure-

[1]) Siehe auch Fig. 3, wo diese Zahlen graphisch dargestellt sind.

Wasser analog: in beiden Systemen ist nur ein Bestandteil der Lösung ($AgNO_3$ bzw. CH_3COOH) zur Ionisation befähigt, die Anomalie kann aber in beiden Fällen nicht in gleicherweise erklärt werden: bei $AgNO_3$ (in Anilin) ist sie durch den ungewöhnlich grossen Anwachs der inneren Reibung bedingt.

Die ursprünglichen Kurven sind verschieden: bei Essigsäure normal, bei Silbernitrat anomal. Das wird am leichtesten durch die Selbstionisation erklärt, die nur dem Salze, nicht der Säure im reinen Zustande eigen ist.

Anorganische Salze, die in Wasser gelöst bis zu hohen Konzentrationen von mir studiert wurden[1], geben sämtlich bei der Umkehrung normale Molarleitfähigkeitskurven, $AgTl(NO_3)_2$ sogar, welches bis zum Betrag von 100% — bis zum geschmolzenen Salz — in allen Verdünnungen auf die Leitfähigkeit geprüft wurde.

In der Tabelle 6, wo die Resultate für die Lösungen dieses Salzes angeführt sind, bezeichnen M und M_1, wie oben $\mu\eta_a$ bzw. $\mu_1\eta_s$, wo η_a und η_s die relativen Viskositäten, auf Wasser bzw. auf das geschmolzene Salz als Einheit bezogen sind.

Tabelle 6.

$AgTl(NO_3)_2$ in Wasser					Wasser in $AgTl(NO_3)_2$				
$p\%$ Salz	V	μ	$M = \mu\eta_a$	x	$p\%$ Wasser	V_1	μ_1	η_s	$\mu_1\eta_s = M_1$
100·0	0·094	10·7	808	0·115	0·0	∞	—	1·00	—
98·6	0·100	18·1	703	0·181	1·4	0·284	51·8	0·516	26·7
95·6	0·113	35·1	584	0·307	4·4	0·102	31·6	0·233	7·39
91·0	0·1[illegible]6	61·1	—	0·437	9·0	0·0567	25·5	0·115	2·93
79·3	0·207	116·6	404	0·561	20·7	0·0328	18·4	0·046	0·85
70·4	0·279	153·1	362	0·551	29·6	0·0274	15·0	0·031	0·47
60·7	0·382	193·3	351	0·507	39·3	0·0244	12·3	0·024	0·30
50·7	0·5[illegible]5	232·6	353	0·445	49·3	0·0223	9·87	0·020	0·20
39·6	0·766	277·4	368	0·377	60·4	0·0208	7·52	0·018	0·13
30·7	1·107	324·2	389	0·295	69·3	0·0203	5·89	0·016	0·094
21·0	1·80	379·2	421	0·215	79·0	0·0197	4·16	0·015	0·062
10·5	3·95	469·6	483	0·120	89·5	0·0193	2·28	0·014	0·031
4·4	10·0	554	559	0·055	95·6	0·0190	1·05	0·0134	0·014
1·4	31·7	784	785	0·025	98·6	0·0189	0·468	0·0133	0·006

Die Zahlen der Tabelle 6 zeigen, dass bei diesen Salzlösungen bis zu den höchsten Konzentrationen keine Abnahme der „umgekehrten" Molarleitfähigkeit (μ_1) stattfindet.

[1]) A. a. O.

Darin besteht der Unterschied zwischen den Salzen und den Säuren, welcher einfach durch die Selbstionisation der ersteren erklärt werden kann.

Der Dissoziationsgrad der Salze nimmt mit steigender Konzentration nicht so schnell wie bei Säuren ab. Im Gegenteil ist es möglich, dass er sogar zunimmt, und die hier angeführten Tatsachen bilden eine neue Stütze für die Ansicht, dass in den wässerigen Salzlösungen bei hohen Konzentrationen dieselbe „anomale Dissoziation" stattfindet wie in verdünnten nichtwässerigen Lösungen.

In konzentrierten wässerigen Lösungen können wir sie unmittelbar nicht beobachten, da die Werte der Molarleitfähigkeit sehr stark durch hohe Viskosität beeinflusst werden. Wenn wir dies berücksichtigen und die μ-Werte mit η_a (relative Viskosität auf Wasser derselben Temperatur bezogen) multiplizieren, so erhalten für die sämtlichen studierten Salze die Kurven der Funktion $\mu\eta_a$ einen anomalen Gang mit der Verdünnung. Man kann aber diesen Werten nicht völlig vertrauen, da die einfache Multiplikation mit η_a die Wirkung der Viskosität überkompensiert.

Nichtsdestoweniger ist es mir[1]) gelungen, die wahre (nicht von der Viskosität herkommende) anomale Dissoziation in diesen Systemen höchst wahrscheinlich zu machen.

6.

Wir haben schon (in Tabelle 5 und 6) gesehen, welchen Einfluss die Einführung der Viskositätskorrektion auf die allgemeine Form der Molarleitfähigkeitskurve ausüben kann. Noch beträchtlicher ist dieser Einfluss im ersten der beschriebenen Fälle — Wasser in Essigsäure gelöst. Tabelle 7 gibt davon Bericht.

Der erste Effekt der eingeführten Korrektion besteht in dem Verschwinden des Minimums, welches seine Anwesenheit der raschen Abnahme der Viskosität in den „konzentriertesten" Lösungen verdankt.

Das zweite Resultat der Einführung dieser Korrektion besteht darin, dass das Maximum der Funktion $\frac{\mu_1 \eta}{\eta_{ac}}$ hier im Vergleich mit dem Maximum des μ_1 in der Richtung grösserer Verdünnungen verschoben wird. Das entspricht der Lage des Maximums der relativen Viskosität $\left(\frac{\eta}{\eta_{ac}}\right)$ bei einer noch höheren Verdünnung. Hier wird also

1) A. a. O.

Tabelle 7.
Wasser in Essigsäure.

p% Wasser	V_1	μ_1 [1]	$\frac{\eta}{\eta_{ac}}$	$\mu_1 \frac{\eta}{\eta_{ac}}$
99·7	0·0181	0·00574	—	—
99·0	0·0181	0·01062	0·82	—
95·0	0·0185	0·0231	0·886	0·0205
90·0	0·0198	0·0301	0·979	0·0295
80·0	0·0220	0·0352	1·171	0·0412
70·0	0·0247	0·0347	1·379	0·0478
60·0	0·0286	0·0309	1·564	0·0480
50·0	0·0340	0·0251	1·752	0·0440
40·0	0·0421	0·0193	1·949	0·0375
30·0	0·0562	0·0132	2·174	0·0287
20·0	0·0843	0·0068	2·222	0·0151
9·13	0·185	0·00443	1·901	0·00843
4·08	0·416	0·000166	1·484	0·00025
0·3	5·73	0·000229	1·003	0·00023

das Minimum der μ-Werte von demjenigen der $\frac{\eta}{\eta_{ac}}$-Werte zu verdünnteren Lösungen sozusagen mitgezogen. Die letzte Betrachtungsweise wird im System Anilin-Essigsäure bestätigt, wo das Maximum der relativen Viskosität in konzentrierteren Lösungen liegt als das Maximum der Molarleitfähigkeit.

Tabelle 8.
Anilin in Essigsäure.

V	μ	η_{21} [2]	$\frac{\eta}{\eta_{ac}}$	$\mu \frac{\eta}{\eta_{ac}}$
∞	—	0·0099	1·000	—
28·5	0·061	0·011	1·111	0·068
14·0	0·075	0·012	1·212	0·091
4·70	0·216	0·022	2·222	0·480
1·82	0·820	0·048	4·85	3·97
0·755	1·568	0·107	10·82	16·9
0·698	1·574 max.	0·115	11·62	18·3
0·616	1·518	0·130	13·13	19·9
0·548	1·468	0·144	14·55	21·4
0·490	1·366	0·159	16·06	22·0
0·444	1·270	0·175	17·68	22·4 max.
0·416	1·203	0·184	18·59	22·3
0·355	1·022	0·200	20·20	20·6
0·293	0·821	0·211 max.	21·36	17·5
0·244	0·645	0·204	20·61	13·3
0·211	0·539	0·181	18·29	9·86
0·122	0·111	0·052	5·25	0·58

[1] Nach **Noack**, Wied. Ann. **28**, 666 (1886) interpoliert.

[2] Nach **Faust**, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**. 97 (1912) interpoliert.

Hier also wird das μ-Maximum vom $\frac{\eta}{\eta_{ac}}$-Maximum zu konzentrierteren Lösungen mitgezogen.

In den Systemen, wo der eine Bestandteil flüssig, der andere aber fest ist, wirkt die Viskositätskorrektion etwas anders. Hier bildet die Viskositätskurve kein Maximum, sondern ihre Werte steigen ununterbrochen mit wachsendem Gehalt an festem Bestandteil.

Im ursprünglichen System (μ, V) steigert die Einführung der Korrektion die Anomalie, wenn sie schon vorhanden ist, und ruft sie bisweilen sogar hervor, wenn sie sonst nicht vorhanden war. Das ist der Fall der „Überkorrigierung", den ich[1]) ausführlicher besprochen habe.

Im „umgekehrten" System (μ_1, V_1) steigt die Viskosität ununterbrochen mit wachsender Verdünnung V_1. Wenn wir die Molarleitfähigkeitskurve mit den Werten der relativen Viskosität nicht korrigieren, so kann der stetige Anwachs der letzteren eine Verminderung der μ_1-Werte, d. h. eine „scheinbare anomale Dissoziation" hervorrufen. Das kommt nämlich in denjenigen Paaren vor, wo der Anstieg der relativen Viskosität ein besonders grosser ist, wie wir es z. B. im System $AgNO_3$-Anilin gesehen haben.

Dort, wo dieser Anstieg weniger bedeutend ist (wie bei $AgTl(NO_3)_2$ in Wasser), vermag er nicht die scheinbare anomale Dissoziation hervorzurufen.

7.

Wenn wir jetzt die in dieser Arbeit besprochenen Tatsachen zusammenfassen, kommen wir zu folgenden Schlüssen über das Vorkommen der „anomalen Dissoziation", oder richtiger, des anomalen Ganges der Kurve Molarleitfähigkeit-Verdünnung.

Wenn man die Viskositätskorrektion in Molarleitfähigkeitswerte in üblicher Weise einführt, d. h. die letzten einfach mit den entsprechenden Viskositätswerten multipliziert, so kann infolge der Überkorrektion die scheinbare anomale Dissoziation entstehen. Es ist nämlich die Annahme der genauen umgekehrten Proportionalität zwischen der Leitfähigkeit und der Viskosität nicht allgemein gültig.

Wir besitzen bis jetzt kein Kriterium zur direkten Unterscheidung der „scheinbaren" von der „wahren" anomalen Dissoziation[2]).

In „umgekehrten" Kurven (μ_1, V_1) kann hingegen die scheinbare

---

[1]) A. Rabinowitsch, Über die anomale Dissoziation in wässerigen Lösungen, a. a. O.

[2]) Wir können zu einer solchen Unterscheidung nur auf Umwegen kommen, wie es von mir (loc. cit.) gezeigt wurde.

anomale Dissoziation dadurch hervorgerufen werden, dass die bisweilen enormen Viskositätsänderungen nicht berücksichtigt sind (Anilin in $AgNO_3$, siehe oben).

Die wahre anomale Dissoziation ist möglich, wenn zur Ionisation nicht die als „Elektrolyt" angenommene gelöste Substanz befähigt ist, sondern entweder

1. deren Polymere, welche, wie es oben gesagt, fast immer mit dem Lösungsmittel verbunden (d. h. solvatiert sind), oder
2. das Lösungsmittel selbst, wie es oben vermittels der hier angeführten Methode der Umkehrung der Molarleitfähigkeitskurven bewiesen wurde.

Daraus folgt eine allgemeinere Definition der „wahren anomalen Dissoziation":

„Die Molarleitfähigkeit sinkt mit wachsender Verdünnung, wenn für das Elektrolyt nicht derjenige Stoff angenommen wird, welcher in der Tat in Ionen gespaltet wird."

Wenn zur Ionisation nur der eine Bestandteil der Lösung fähig ist, der andere hingegen, welcher selbst nicht in Ionen zerfällt, ein starker Ionisator ist (wie im System Essigsäure in Wasser), so ist die ursprüngliche Molarleitfähigkeits-Verdünnungskurve normal, die „umgekehrte" jedoch anomal, mit einem Maximum, aber ohne Minimum (nach der Viskositätskorrektion).

Wenn derjenige Bestandteil, welcher in Ionen zerfällt, selbst ein starker Ionisator ist (wie bei $AgNO_3$ in Anilin oder in Wasser), so ist die ursprüngliche Kurve anomal (ohne Maximum) oder scheinbar anomal (überkorrigiert). Die „umgekehrte" Molarleitfähigkeitskurve ist normal (Wasser in $AgNO_3$ und $AgTl(NO_3)_2$) oder infolge des nichtkorrigierten Viskositätszuwachses scheinbar anomal (Anilin in $AgNO_3$).

Wenn keine der Komponenten der Lösung sich in Ionen zu spalten vermag, aber ihre Polymere oder deren Solvate es tun, so werden in beiden Richtungen anomale Kurven erhalten, im letzten Falle mit einem Maximum, dessen Lage dem Maximalgehalt der Lösung an Solvat ungefähr entspricht.

Links und rechts vom Maximum fällt μ infolge der Verminderung der Solvatskonzentration, welche links von der ungenügenden Menge des Lösungsmittels abhängt, rechts von der Depolymerisation (siehe Abschnitt 1) der gelösten Komponente verursacht wird.

Beispiele solcher Kurven haben wir in Systemen Essigsäure-Anilin (und Essigsäure-Pyridin) gesehen. Auf Wunsch könnte man die Zahl dieser Beispiele vermehren.

Hier aber haben wir uns bemüht, die typischen Fälle aufzusuchen. Das hat uns ermöglicht, einen neuen Fall der „anomalen Dissoziation“ (bei leitendem Lösungsmittel) aufzufinden. Weiter hat es uns gestattet, einen klaren Einblick in die Natur der normalen wie der anomalen Molarleitfähigkeitskurven zu gewinnen, was aus dieser kurzen Übersicht zu ersehen ist.

Endlich sind wir zu einer allgemeineren Definition der anomalen Dissoziation gelangt.

Wenn wir die hier erhaltenen Resultate benutzen, haben wir die Möglichkeit, in manchen Fällen aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Komponenten die Form der Molarleitfähigkeitskurven der Lösungen vorauszusagen.

Das zeigt schon, dass die vorgeschlagene Methode nicht unnützlich ist. Wir glauben aber, dass sie von dem in diesem Artikel dargelegten keineswegs erschöpft ist, und behalten uns das Recht, sie in verschiedenen Richtungen weiter auszuarbeiten.

Odessa, Mai 1920.

Ein neues Kernmodell.

Von

Maximilian Camillo Neuburger (Wien).

(Eingegangen am 18. 10. 21.)

Das von Lise Meitner[1]) angegebene Kernmodell der Radioelemente, dessen Bedeutung wir in einigen Arbeiten[2]) dargelegt haben, wurde unter der Annahme — die bisher aus experimentellen Gründen auch zutreffend war — aufgestellt, dass als Kernbausteine der radioaktiven Atomkerne nur das Heliumatom, Heliumion (He^+), der Heliumkern (das α-Teilchen), das Wasserstoffatom, der Wasserstoffkern (das positive Elektron H^+) und das negativ geladene Elektron (β-Teilchen) in Betracht zu ziehen sind. Ernest Rutherford[3]) hat aber in seiner „Bakerian lecture" gezeigt, dass die Träger der von ihm näher untersuchten, identischen Sekundärstrahlungen von α-Strahlen des Radium C in Stickstoff oder Sauerstoff, mit der Reichweite von 9 cm, höchstwahrscheinlich Teilchen von der Masse 3 ($O = 16$) und der Kernladung (Ordnungszahl) 2, d. h. Atomkerne eines Heliumisotops sind. Rutherford hat diese Kerne vorläufig X_3-Teilchen genannt, während wir wegen ihrer Ähnlichkeit mit den α-Teilchen dafür die Bezeichnungen[4])

---

1) Naturwissenschaften **9**, 423—427 (1921), Nr. 22; Zeitschr. f. Physik **4**, 146—156 (1921), Nr. 1.

2) M. C. Neuburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, Nr. 3—6 (1921); Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **119**, Nr. 3 (1921).

3) Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 374 (1920).

4) M. C. Neuburger, Naturwissenschaften **9**, 235—236 (1921), Nr. 14 und die Monographie: Das Problem der Genesis des Actiniums, S. 44, Stuttgart (1921), Verlag von Ferd. Enke.

„α_i-Teilchen“, das ist „Iso-α-Teilchen“ und für das neue Element selbst „Isohelium“ vorgeschlagen haben.

Aus den Angaben Rutherfords erhält man für

$$\frac{m^2}{e} = 4{\cdot}72,$$

wo m mit grosser Annäherung eine ganze Zahl und e ebenfalls eine ganze Zahl sein muss. Es kommen hier nur die beiden Möglichkeiten

$e = 1,\quad m = 2{\cdot}17$ (Kern eines Wasserstoffisotops)

$e = 2,\quad m = 3{\cdot}07$ (α_i-Teilchen)

in Betracht. Die Versuche Rutherfords sind nicht von solcher Genauigkeit, dass den Dezimalen der Werte von m eine reelle Bedeutung zukommen würde, und seine Ergebnisse liefern noch keine scharfe experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten. Wir nennen das neue Element mit der Ordnungszahl 2 und der Masse 1 Isowasserstoff und seinen Atomkern Hi-Teilchen. Es soll hier gezeigt werden, wie wir ein neues Kernmodell erhalten können, das die Existenz der neuen Kernbausteine von der Masse 2 und 3 berücksichtigt. Wir bemerken gleich, dass wir ein so allgemeines Kernmodell angeben, welches — so lange keine neuen Kernbausteine mehr entdeckt werden — nicht nur mit allen derzeit bekannten, sondern auch mit allen noch zu erwartenden Experimentalergebnissen in Einklang steht.

Auf Grund der Existenz des Isoheliums (Hei) und des Isowasserstoffs (Hi) muss ein allgemeines Kernmodell ausser den angeführten, noch folgende Kernbausteine enthalten:

1. Das Isoheliumatom.
2. Das Isoheliumion (Hei^+).
3. Den Isoheliumkern (Hei^{++}, das α_i-Teilchen).
4. Das Isowasserstoffatom.
5. Den Isowasserstoffkern (Hi-Teilchen).

Bezeichnen die Buchstaben:

A = Atomgewicht,
F_k = Kernformel,
M_k = Kernmasse,
N_k = Gesamtzahl aller Kernbausteine,
M = Masse des positiven Elektrons (H^+),
m_H = Masse des Wasserstoffatoms,

m_{Hi} = Masse des Isowasserstoffatoms,
m_{Hi}^{+} = Masse des Isowasserstoffkerns,
m_{He} = Masse des Heliumatoms,
m_{Hei} = Masse des Isoheliumatoms,
m_{He}^{+} = Masse des Heliumions (He^{+}),
m_{Hei}^{+} = Masse des Isoheliumions (Hei^{+}),
m_{α} = Masse des α-Teilchens,
m_{α_i} = Masse des α_i-Teilchens,
m_{β} = Masse des Kernelektrons,
m_{e} = Masse des äusseren (nicht im Kern befindlichen) Elektrons,
n = Gesamtzahl der Heliumkerne,
p = Gesamtzahl der Wasserstoffkerne,
q = Anzahl der Wasserstoffkerne mit freier Ladung (H^{+}),
r = Anzahl der Heliumionen (He^{+}),
s = Gesamtzahl der Isoheliumkerne,
t = Anzahl der Isoheliumionen (Hei^{+}),
u = Anzahl der α_i-Teilchen (Isoheliumkerne) mit freier Ladung,
v = Anzahl der freien Kernelektronen,
w = Anzahl der äusseren (nicht im Kern befindlichen) Elektronen (Atomelektronen),
x = Gesamtzahl der Isowasserstoffkerne,
y = Anzahl der Isowasserstoffkerne mit freier Ladung,
z = Ordnungszahl (Kernladung),
α = α-Teilchen mit freier Ladung,
α' = α-Teilchen mit gebundener Ladung,
α_i = α_i-Teilchen mit freier Ladung,
α_i' = α_i-Teilchen mit gebundener Ladung,
β = Kernelektron,
e = Atomelektron (äusseres Elektron),
H' = Wasserstoffkern mit gebundener Ladung,
H^{+} = Wasserstoffkern mit freier Ladung,
Hi' = Isowasserstoffkern mit gebundener Ladung,
Hi^{+} = Isowasserstoffkern mit freier Ladung,
$(\alpha' + \beta)$ = Heliumion (He^{+}),
$(\alpha_i' + \beta)$ = Isoheliumion (Hei^{+}),
$(\alpha' + 2\beta)$ = Heliumatom,
$(\alpha_i' + 2\beta)$ = Isoheliumatom,
$(Hi' + \beta)$ = Isowasserstoffatom,
$(H' + \beta)$ = Wasserstoffatom,

so ist durch die Kernformel eines Elements

$$\left.\begin{aligned} F_k = {} & \frac{z-2u-r-q-t+v-y}{2}\,\alpha + u\alpha_i + r(\alpha' + \beta) \\ & + t(\alpha_i' + \beta) + yHi^+ + qH^+ \\ & + \left(n - \frac{z-2u+r-q-t+v-y}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) \\ & + (s-t-u)(\alpha_i' + 2\beta) + (x-y)(Hi' + \beta) \\ & + (p-q)(H' + \beta) + v\beta \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

der Aufbau des Atomkerns ganz allgemein dargestellt. Die Kernmasse ist durch den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} M_k = {} & \frac{z-2u-r-q-t+v-y}{2}\cdot m_\alpha + u\cdot m_{\alpha_i} + r\cdot m_{\overset{+}{He}} \\ & + t\cdot m_{\overset{+}{He}i} + y\cdot m_{\overset{+}{Hi}} + q\cdot M \\ & + m_{He}\cdot\left(n - \frac{z-2u+r-q-t+v-y}{2}\right) \\ & + m_{Hei}\cdot(s-t-u) + m_{Hi}\cdot(x-y) \\ & + m_H\cdot(p-q) + m_\beta\cdot v \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

und das Atomgewicht durch den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} A = {} & \frac{z-2u-r-q-t+v-y}{2}\cdot m_\alpha + u\cdot m_{\alpha_i} + r\cdot m_{\overset{+}{He}} \\ & + t\cdot m_{\overset{+}{He}i} + y\cdot m_{\overset{+}{Hi}} + q\cdot M \\ & + m_{He}\cdot\left(n - \frac{z-2u+r-q-t+v-y}{2}\right) \\ & + m_{Hei}\cdot(s-t-u) + m_{Hi}\cdot(x-y) + m_H\cdot(p-q) \\ & + m_\beta\cdot v + m_e\cdot w \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

gegeben. Die Gesamtsumme aller Kernbausteine ist

$$N_k = 3n + 3s + 2x + 2p - z. \quad (4)$$

Die Werte von $n, p, q, r, s, t, u, v, w, x, y$ und z können nur Null oder ganze Zahlen sein.

Die Formeln (2) und (3) für die Kernmasse und das Atomgewicht sind bei dem derzeitigen Stande der Forschung vorläufig mit dieser Genauigkeit nicht anwendbar, da wir z. B. die Masse des Heliumions (He^+) oder die Masse der in Bewegung befindlichen Elektronen nicht genau kennen. Die richtigen Koeffizienten der Kernformel (1) sind auch erst dann angebbar, wenn sämtliche Elementtypen des periodischen Systems auf Isotope untersucht worden sind.

Der elektrisch geladene Kernteil unseres Kernmodells wird von den α-, α_i-, $(\alpha' + \beta)$- und $(\alpha'_i + \beta)$-Teilchen, sowie von den freien, negativen Kernelektronen β, den positiven Elektronen (H^+) und den Hi^+-Teilchen gebildet.

Der elektrisch neutrale Kernteil ist aus den $(\alpha' + 2\beta)$-, $(\alpha'_i + 2\beta)$-, $(H' + \beta)$-Teilchen und den $(Hi' + \beta)$-Teilchen zusammengesetzt.

Da unser Kernmodell derzeit in seiner allgemeinen Form keiner Anwendung fähig ist (wenn wir den Koeffizienten keine vollkommen willkürlichen Werte zuteilen wollen), so müssen wir trachten, wenigstens ein vereinfachtes, aus dem allgemeinen Kernmodell hervorgehendes und mit den derzeit bekannten Experimentalergebnissen in Einklang stehendes Kernmodell zu erhalten. Da eine primäre Isowasserstoffkern- und Wasserstoffkernstrahlung bisher niemals beobachtet werden konnte, und somit deren Annahme den derzeit bekannten Experimentalergebnissen widerspricht, muss derzeit

$$\left.\begin{aligned} q &= 0 \\ y &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (5a)$$

gesetzt werden. Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass p niemals grösser als 1 bzw. 2 werden kann, da anzunehmen ist, dass sich z. B. drei Wasserstoffatome unter Bildung von Isohelium vereinigen usw. Da jedoch auch derzeit gar keine Veranlassung vorliegt, in den radioaktiven Atomkernen die Gegenwart von Isowasserstoff- und Wasserstoffatomen anzunehmen, weil sich die Atomkerne mit Isoheliumatomen (nach Rutherford) aufbauen lassen, so setzen wir auch

$$\left.\begin{aligned} p &= 0 \\ x &= 0\,. \end{aligned}\right\} \qquad (5b)$$

Für die Werte von n, r, t, u, v gelten die Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} u = 0, \quad t = 0, \quad r &\geqq 0, \quad v \geqq 0, \\ r &\leqq 1, \quad v \leqq 2. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Da in der Uran-Radium-Actiniumzerfallsreihe im ganzen 8 α-Teilchen emittiert werden, muss n mindestens den Wert 8 haben. Also:

$$\text{für } U \ldots n \geqq 8 \text{ [für das allgemeine Kernmodell (1)].} \qquad (7a)$$

In der Thoriumzerfallsreihe werden 6 α-Teilchen ausgesandt, so dass

$$\text{für } Th \ldots n \geqq 6 \text{ [für das allgemeine Kernmodell (1)]} \qquad (7b)$$

gilt. Die Werte von n für das vereinfachte Kernmodell (10) folgen weiter unten.

Ist z eine gerade Zahl, so muss

$$r = 0, \quad t = 0, \quad v = 2, \tag{8a}$$

oder

$$r = 0, \quad t = 0, \quad v = 0,$$

sein, und wenn z eine ungerade Zahl ist, so ist wieder entweder

$$r = 0, \quad t = 0, \quad v = 1, \tag{8b}$$

oder

$$r = 1, \quad t = 0, \quad v = 0.$$

Nach Smekal ist das α_i-Teilchen instabiler als das α-Teilchen. Es kann daher kein α_i-Teilchen mit freier Ladung in einem radioaktiven Atomkern vorhanden sein, da seine Emission erfolgen müsste. In der Uran-Radiumfamilie würde jedes Element im Kern solche α_i-Teilchen mit freier Ladung besitzen, und es ist ganz unwahrscheinlich, dass von Uran I bis Radium G niemals eine Emission von α_i-Teilchen (ohne darauffolgenden β-Zerfall) auftreten sollte, wenn α_i-Teilchen sich in den Kernen befinden. Da in der Uran-Radiumfamilie keine solche Emission bekannt und auch aus mehreren Gründen nicht möglich erscheint (z. B. Atomgewicht von $Ra\,G$), müssen wir schliessen, dass in den Atomkernen keine α_i-Teilchen mit freier Ladung anwesend sein und sich α_i-Teilchen nur mit gebundener Ladung, das ist als $(\alpha_i' + 2\beta)$-Teilchen, in den Atomkernen der Radioelemente befinden können. Es ist aber auch nicht möglich, dass $(\alpha_i' + \beta)$-Teilchen sich in den Atomkernen befinden, da dann auch eine α_i-Umwandlung ohne darauffolgende β-Umwandlung stattfinden müsste, experimentell aber niemals beobachtet worden ist. Eine α_i-Umwandlung kann überhaupt nach den derzeit bekannten Experimentalergebnissen nur bei Uran II eintreten. Diese würde zur Bildung von Uran Y mit dem Atomgewicht 231 führen und könnte nur durch Aufbrechen eines $(\alpha_i' + 2\beta)$-Teilchens herbeigeführt werden, mit welcher Annahme auch die darauf einsetzende β-Umwandlung in Einklang steht. Danach kann der Zerfall eines $(\alpha_i' + 2\beta)$-Teilchens nur in der Weise vor sich gehen, dass zuerst das α_i'-Teilchen und dann die β-Teilchen emittiert werden. Es ist also die Anwesenheit von $(\alpha_i' + \beta)$-Teilchen in den radioaktiven Atomkernen von den Betrachtungen auszuschliessen. Wir haben deshalb (6) $u = t = 0$ gesetzt. Diese Festsetzung gilt auch für die Actinium- und die Thoriumfamilie. Bezüglich der Actiniumfamilie ist zu bemerken, dass die Verzweigung bei Uran II entweder durch α_i'-Zerfall oder durch α'-Umwandlung erfolgen kann. Die Entscheidung wird die von Otto Hahn beabsichtigte Atomgewichtsbestimmung von Protactinium bringen.

Da die $(\alpha' + \beta)$-Teilchen aus den $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen entstehen, und es aus experimentellen Gründen nicht erlaubt erscheint, die Annahme zu machen, dass ein weiteres $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen aufbricht, obwohl noch ein $(\alpha' + \beta)$-Teilchen — der Rest des vorher aufgebrochenen $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens — im Kern vorhanden ist, so kann das zweite $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen erst dann aufbrechen, wenn die noch vorhandenen Bestandteile des ersten $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens emittiert worden sind. In dem Atomkern eines Radioelements kann daher nicht mehr als höchstens ein einziges $(\alpha' + \beta)$-Teilchen enthalten sein. Dieses einzige $(\alpha' + \beta)$-Teilchen bedingt, da es die Ladung von einem positiven elektrischen Elementarquantum trägt, eine Erhöhung der Ordnungszahl um eine Einheit.

Die β-Teilchen werden ebenfalls aus den aufbrechenden $(\alpha' + 2\beta)$- und $(\alpha'_i + 2\beta)$-Teilchen frei. In einem radioaktiven Atomkern können nicht mehr als höchstens zwei β-Teilchen (mit freier Ladung) vorhanden sein, da eine grössere Anzahl den bisher bekannten Experimentaltatsachen widersprechen würde. Die Gegenwart von einem oder zwei β-Teilchen erniedrigt die Ordnungszahl um eine, bzw. zwei Einheiten.

Auf Grund dieser Überlegungen erscheinen die oben gegebenen Bedingungen (6), (8a) und (8b) berechtigt.

Wie schon oben ausgeführt wurde, kennen wir die genauen Massen der einzelnen Kernbausteine derzeit noch nicht. Wir dürfen daher die Festsetzung machen, dass

$$\left.\begin{aligned} m_{He} &= m_{He}^{+} = m_{\alpha} = 4, \\ m_{Hei} &= m_{Hei}^{+} = m_{\alpha_i} = 3, \\ m_{Hi}^{+} &= m_{Hi} = 2, \\ m_{H} &= M = 1, \\ m_{\beta} &= m_{\varepsilon} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (9a)$$

Für die Werte der Massen von m_β und m_ε wurde Null gesetzt, da diese auf das Atomgewicht und die Kernmasse derzeit keinen Einfluss haben, weil auch die Atomgewichte nicht mit der für diese Zwecke nötigen Präzision bestimmt werden können. Wir dürfen daher auch

$$M_k = A \quad (9b)$$

setzen. Für unser allgemeines Kernmodell (1) erhalten wir also wegen (9a) und (9b)

$$A = 4n + 3s + 2x + p. \quad (9c)$$

Die vereinfachte Kernformel, die wir bei Beobachtung der angegebenen Bedingungen erhalten, ist

$$\left.\begin{array}{l} F_k = \dfrac{z - r + v}{2}\alpha + r(\alpha' + \beta) + \left(n - \dfrac{z + r + v}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) \\ \quad + s(\alpha'_i + 2\beta) + v\beta, \end{array}\right\} \quad (10)$$

wo $\frac{z - r + v}{2}$ nur eine ganze Zahl sein kann.

Diese Kernformel gilt für jeden ganzzahligen Wert von z. Für das Atomgewicht erhalten wir bei Berücksichtigung von (5a) und (5b) den Ausdruck

$$A = 4n + 3s. \quad (11)$$

Die Kernformeln erläutern uns in ähnlicher Weise den Aufbau des Atomkerns, wie dies die Formeln von chemischen Verbindungen für den Aufbau der Molekeln tun.

Die Zerfallsgänge, die nach unserem vereinfachten Kernmodell (10) möglich und experimentell festgestellt sind, sind die nachstehenden:

I. Eine Reihe von aufeinanderfolgenden α-Umwandlungen:

$$\alpha - \alpha - \alpha - \alpha - \alpha.$$

II. Die durch das Aufbrechen eines $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens entstehenden Umwandlungsreihen:

a) $\alpha' - \beta - \beta$

b) $\beta - \alpha' - \beta$

c) $\beta - \beta - \alpha'$.

III. Durch Aufbrechen eines $(\alpha'_i + 2\beta)$-Teilchens ist das folgende Umwandlungsschema möglich:

$$\alpha'_i - \beta - \beta.$$

Zerfallschema (III) käme für die Uran-Actiniumfamilie in Betracht, falls Protactinium das Atomgewicht 231 haben sollte. Die Verzweigung bei Uran II würde dann durch Emission von α- und α'_i-Teilchen zustande kommen. Siehe (Vb).

IV. Eine β-Umwandlung, die zu einer Verzweigung führt:

$$\beta - \begin{array}{c} \alpha' \diagup \diagdown \beta \\ \beta \diagdown \diagup \alpha' \end{array}.$$

V. Die Verzweigungen:

a)
α ↗
α' ↘ $\beta - \beta -$

b)
α ↗
α'_i ↘ $\beta - \beta -$

c)
α ↗
β ↘ $\beta - \alpha' -$

d)
α ↗
β ↘ $\alpha' - \beta -$

e)
α' ↗ $\beta - \beta -$
α'_i ↘ $\beta - \beta -$

Die Verzweigungen (Va) und (Vb) sind für die Entstehung der Actiniumfamilie aus der Uranfamilie in Betracht zu ziehen. Verzweigungen von der Form (Vc), (Vd) und (Ve) sind derzeit nicht bekannt.

Wird ein nach unserer vereinfachten Kernformel (10) aufgebauter Atomkern instabil, so kann α-, α'-, α'_i- oder β-Strahlung emittiert werden. Aus dem elektrisch geladenen Kernteil kann nur α- oder α'-Strahlung [α'-Teilchen aus einem $(\alpha' + \beta)$-Teilchen, welches die Ladung 1 trägt] ausgesandt werden, während aus dem elektrisch neutralen Kernteil α'-, α'_i- und β-Teilchen emittiert werden können. Die Verzweigungen (V) treten dadurch ein, dass sowohl das α- als auch das $(\alpha' + 2\beta)$-, bzw. $(\alpha'_i + 2\beta)$-Teilchen zur gleichen Zeit instabil werden. Während sich die Verzweigung (IV) nach zwei Umwandlungsstufen wieder schliesst, ist dies bei den Verzweigungen von der Form (V) nicht der Fall. Es ist zu erwarten, dass selbständige Umwandlungsreihen entstehen, die sich mit der anderen Zweigreihe erst nach mehreren Umwandlungsstufen oder auch gar nicht mehr vereinigen.

Die Kernladung (Ordnungszahl) wird nach unserem vereinfachten Kernmodell (10) fast ausschliesslich von den α-Teilchen mit freier Ladung hervorgebracht. Der in (7a) und (7b) angegebene Wert von n ist der Mindestwert nach dem allgemeinen Kernmodell (1). Für unser

vereinfachtes Kernmodell (10) ist zu beachten, dass wegen (6) für die Uran-Radium-Actiniumfamilie

$$n \geqq \frac{z}{2} + 3 \tag{12a}$$

und für die Thoriumfamilie

$$n \geqq \frac{z}{2} + 2 \tag{12b}$$

sein muss, da wir durch die Experimentalergebnisse wissen, dass bei der Uran-Radium-Actiniumfamilie im ganzen drei $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen und bei der Thoriumfamilie zwei $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen aufbrechen. Für n und s sind in unserem vereinfachten Kernmodell folgende Werte möglich:

Für die Uran-Radium-Actiniumfamilie:

n	s	
58—50	2	(13a)
55—47	6	
52—44	10	
49—41	14	

Für die Thoriumfamilie:

n	s	
58—52	0	(13b)
55—49	4	
52—46	8	
49—43	12	

Nach unserm Kernmodell und den Experimentalergebnissen müssen also die Kerne von Uran I mindestens drei $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen und Thorium mindestens zwei $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen enthalten. Die Werte von n ändern sich natürlich für jedes α-Zerfallsprodukt, so ist z. B. für Thorium mit $n = 58$, für Thorium D $n = 52$ usw. Schreiben wir die speziellen Kernformeln von Uran I und Thorium an, so bekommen wir für jedes dieser zwei Radioelemente vier Kernformeln, welche uns zur Auswahl zur Verfügung stehen.

Uran I.

$$F_k = 46\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + 2(\alpha'_i + 2\beta) \tag{14}$$
$$F_k = 46\alpha + 9(\alpha' + 2\beta) + 6(\alpha'_i + 2\beta) \tag{15}$$
$$F_k = 46\alpha + 6(\alpha' + 2\beta) + 10(\alpha'_i + 2\beta) \tag{16}$$
$$F_k = 46\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta) \tag{17}$$

Thorium.

$$F_k = 45\alpha + 13(\alpha' + 2\beta) \qquad (18)$$
$$F_k = 45\alpha + 10(\alpha' + 2\beta) + \ \ 4(\alpha'_i + 2\beta) \qquad (19)$$
$$F_k = 45\alpha + \ \ 7(\alpha' + 2\beta) + \ \ 8(\alpha'_i + 2\beta) \qquad (20)$$
$$F_k = 45\alpha + \ \ 4(\alpha' + 2\beta) + 12(\alpha'_i + 2\beta) \qquad (21)$$

Diese vier Kernformeln, die sich für jedes Radioelement, z. B. Uran I nach unserem vereinfachten Kernmodell (10) ergeben, sind für die Erklärung der radioaktiven Vorgänge einander vollkommen gleichwertig. Jede der vier Kernformeln steht mit den Experimentalergebnissen vollkommen in Übereinstimmung.

Auf Grund der derzeit bekannten experimentellen Ergebnisse der Forschung über Radioaktivität ist es daher unmöglich, unter diesen vier Kernformeln eine Auswahl zu treffen.

Eine Auswahl kann nur dadurch geschehen, dass wir unser Kernmodell auf sämtliche Elemente des periodischen Systems anwenden. Dies kann aber erst dann durchgeführt werden, wenn sämtliche Elementtypen auf die Existenz ihrer Isotopen untersucht sein werden.

Wir wählen — vorläufig noch ohne Angabe eines triftigen Grundes — zur Darstellung der radioaktiven Prozesse für Uran I und Thorium Kernformel (17) bzw. (21).

Die Kernformeln für die einzelnen Radioelemente der Uran-Radiumfamilie sind daher:

$$U_I \cdots F_k = 46\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\alpha' \big|$$
$$UX_1 \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 2\beta + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\beta \big|$$
$$UX_2 \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + \beta + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\beta \big|$$
$$U_{II} \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\alpha \big|$$
$$Jo \cdots F_k = 45\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\alpha \big|$$
$$Ra \cdots F_k = 44\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\alpha \big|$$
$$RaEm \cdots F_k = 43\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\alpha \big|$$
$$RaA \cdots F_k = 42\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\alpha \big|$$
$$RaB \cdots F_k = 41\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$
$$\beta \big|$$

$$RaC \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + (\alpha' + \beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α' / β

$$RaC' \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + \alpha' + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α'

$$RaC'' \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + \beta + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

β

$$RaD \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

β

$$RaE \cdots F_k = 41\alpha + (\alpha' + \beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

β

$$RaF \cdots F_k = 41\alpha + \alpha' + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α'

$$RaG \cdots F_k = 41\alpha + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

Für den Fall, dass die Actiniumfamilie durch Emission von α'-Teilchen gebildet wird, d. h., dass das Atomgewicht von Protactinium 230 ist, sind die Kernformeln der Actiniumzerfallsprodukte:

$$U_{II} \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α'

$$UY \cdots F_k = 46\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 2\beta + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

β

$$Pa \cdots F_k = 46\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + \beta + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α

$$Ac \cdots F_k = 45\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + \beta + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

β

$$RaAc \cdots F_k = 45\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α

$$AcX \cdots F_k = 44\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α

$$AcEm \cdots F_k = 43\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α

$$AcA \cdots F_k = 42\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α

$$AcB \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

β

$$AcC \cdots F_k = 41\alpha + (\alpha' + \beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α' / β

$$AcC' \cdots F_k = 41\alpha + \alpha' + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

α'

$$AcC'' \cdots F_k = 41\alpha + \beta + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

β

$$AcD \cdots F_k = 41\alpha + 14(\alpha'_i + 2\beta)$$

Hat Protactinium das Atomgewicht 231 und entsteht die Actiniumfamilie durch Emission von α_i'-Teilchen von Uran II, so sind dann die Kernformeln der Actiniumfamilie:

$$U_{II} \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha_i' + 2\beta)$$

α_i'

$$UY \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta) + 2\beta$$

β

$$Pa \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta) + \beta$$

α

$$Ac \cdots F_k = 45\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta) + \beta$$

β

$$RdAc \cdots F_k = 45\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta)$$

α

$$AcX \cdots F_k = 44\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta)$$

α

$$AcEm \cdots F_k = 43\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta)$$

α

$$AcA \cdots F_k = 42\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i + 2\beta)$$

α

$$AcB \cdots F_k = 41\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta)$$

β

$$AcC \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + (\alpha' + \beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta)$$

α' / β

$$AcC' \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + \alpha' + 13(\alpha_i' + 2\beta)$$

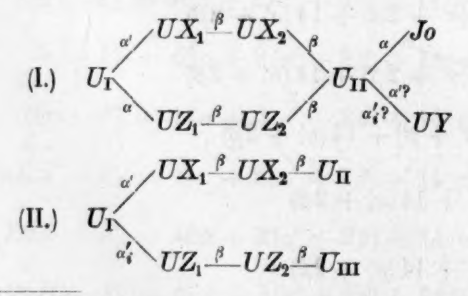
α'

$$AcC'' \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + \beta + 13(\alpha_i' + 2\beta)$$

β

$$AcD \cdots F_k = 41\alpha + 1(\alpha' + 2\beta) + 13(\alpha_i' + 2\beta).$$

Zu den von uns aufgestellten, bzw. erwähnten Umwandlungsschematen[1]) für Uran Z_2



---

[1]) M. C. Neuburger, Naturwissenschaften **9**, 235—236 (1921); Nr. 14 und Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, Nr. 5—6 (1921).

$$\text{III.}\quad U_{\mathrm{I}} \overset{\alpha'}{—} UX_1 \overset{\beta}{—} UX_2 \overset{\beta}{—} U_{\mathrm{II}} \begin{cases} \overset{\alpha}{\diagup} Jo \overset{\alpha}{—} Ra \\ \underset{\alpha'_i?}{\overset{\alpha'?}{\diagdown}} UZ_1 \overset{\beta}{—} UZ_2 \overset{\beta}{—} U_{\mathrm{III}} \underset{\alpha'_i?}{\overset{\alpha'?}{—}} UY \overset{\beta}{—} Pa \end{cases}$$

ist zu bemerken, dass, wie wir schon in der „Zeitschr. f. physik. Chemie“ nachgewiesen haben — nur zwei Elemente vom Typus des Urans existieren können. Auch wenn die neuen Uranisotopen nicht in genetischer Beziehung mit Uran I oder Uran II stehen, ist ihre Existenz nach den Ergebnissen der Zählungen der α-Teilchen des Mischelementes Uran ganz unwahrscheinlich. Da Schema (II.) als Folgeprodukte von Uran III neue, derzeit unbekannte Isotope von Thorium usw. verlangt, ist es auch aus diesem Grunde abzulehnen. Auch Schema (III.) ist nach den ganz verschiedenen Intensitäten der β-Strahlungen von Uran Z_2 und Uran Y unwahrscheinlich. Das beste Zerfallsschema scheint unzweifelhaft Schema (I.) zu sein. Es sei aber hervorgehoben, dass nach unserem Kernmodell (10) auch dualer β-Zerfall möglich ist. Es könnte daher nach unserem Kernmodell auch das Umwandlungsschema von Otto Hahn

$$\text{IV.}\quad U_{\mathrm{I}} — UX_1 \begin{cases} \diagup UX_2 \diagdown \\ \diagdown UZ \diagup \end{cases} U_{\mathrm{II}}$$

richtig sein. Es verlangt auch nicht die Existenz neuer Uranisotopen. Nach unserem allgemeinen Kernmodell (1) ist z. B. dieses Zerfallsschema zu schreiben:

$$\text{(V.)}\quad U_{\mathrm{I}} \overset{\alpha'}{—} UX_1 \begin{cases} \overset{\beta}{\diagup} UX_2 \overset{\beta}{\diagdown} \\ \overset{\beta}{\diagdown} UZ \overset{\beta}{\diagup} \end{cases} U_{\mathrm{II}} \begin{cases} \overset{\alpha}{\diagup} Jo \\ \underset{\alpha'_i?}{\overset{\alpha'?}{\diagdown}} UY. \end{cases}$$

Der duale β-Zerfall könnte dadurch zustande kommen, dass das im Kern vorhandene $(\alpha'_i + 2\beta)$-Teilchen instabil geworden ist. Da sich jedoch im Kern noch zwei β-Teilchen befinden, ist anzunehmen, dass sich eines von diesen mit dem Rest des aufgebrochenen $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens — dem Rest $(\alpha' + \beta)$ — wieder zu einem vollständigen $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen vereinigt, so dass nur noch eine einzige darauffolgende β-Umwandlung möglich ist. Da die Gesamtzahl der Kernbausteine der Atomkerne von Uran X_2 und Uran Z vollkommen gleich ist, die Stabilität nach Otto Hahn aber verschieden ist, so muss das

β-Teilchen im Atomkern von Uran X_2 anders angeordnet sein als das β-Teilchen im Uran Z-Kern. Uran X_2 und Uran Z wären nach Schema (V.) also Isotope dritter Ordnung. Die Entscheidung zwischen Schema (I.) und Schema (V.) kann nur durch das Experiment geliefert werden, d. h. falls es nicht möglich sein sollte, das Uran Z_1 (von Schema I.) aufzufinden, würde nur Schema (V.) in Betracht kommen. Es würde damit auch der erste Fall einer dualen β-Umwandlung beobachtet worden sein. Unser vereinfachtes Kernmodell (10) müsste dann auch abgeändert werden, indem in den Bedingungen (6), t auch einen von Null verschiedenen Wert haben und auch z. B. der Zerfallsgang

$$\beta - \beta - \alpha_i$$

usw. eingeführt werden müsste.

Die Experimentaluntersuchungen über den Ursprung und die Umwandlungsprodukte von Uran Z können niemals zu einer Entscheidung zwischen unserem neuen und dem Meitnerschen Kernmodell führen, da letzteres nur ein Spezialfall unseres allgemeinen Kernmodells (1) ist.

Die Kernformeln der neuen Radioelemente der Schematen (I.) und (V.) sind:

Schema (I).

$$U_{\mathrm{I}} \cdots F_k = 46\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha_i' + 2\beta)$$
$$\downarrow \alpha$$
$$UZ_1 \cdots F_k = 45\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha_i' + 2\beta)$$
$$\downarrow \beta$$
$$UZ_2 \cdots F_k = 45\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + (\alpha' + \beta) + 14(\alpha_i' + 2\beta)$$
$$\downarrow \beta$$
$$U_{\mathrm{II}} \cdots F_k = 45\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + \alpha' + 14(\alpha_i' + 2\beta).$$

Schema (V).

$$UX_1 \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 2\beta + 14(\alpha_i' + 2\beta)$$
$$\downarrow \beta$$
$$UZ \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 2\beta + 13(\alpha_i' + 2\beta) + (\alpha_i' + \beta).$$

Diese Kernformel für Uran Z geht nach unseren obigen Ausführungen sofort über in die Kernformel

$$UZ \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + \beta + 14(\alpha_i' + 2\beta)$$
$$\downarrow \beta$$
$$U_{\mathrm{II}} \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha_i' + 2\beta).$$

Die Berechtigung für die Annahme, dass sich der Rest — $(\alpha_i' + \beta)$ — mit einem der freien Kernelektronen zu einem $(\alpha_i' + 2\beta)$-Teilchen ver-

einigt, sehen wir darin, dass sonst entweder die Existenz eines Uranisotops vom Atomgewicht 230 — was nicht angängig ist — oder die Existenz von Radioelementen mit den Ordnungszahlen 93 und 94, bzw. ein genetischer Zusammenhang mit der Actiniumfamilie nach dem Schema (VI.)

$$\text{(VI.)}\quad U_{\mathrm{I}} \xrightarrow{\alpha'} UX_1 \begin{cases} \xrightarrow{\beta} UX_2 \xrightarrow{\beta} U_{\mathrm{II}} \\ \xrightarrow{\beta} UZ \xrightarrow{\beta} U_{\mathrm{III}} \xrightarrow{\alpha'_i} UY \xrightarrow{\beta} Pa \xrightarrow[\alpha'_i ?]{\alpha' ?} Ac \xrightarrow{\beta} RdAc \end{cases}$$

angenommen werden müsste. So lange aber kein zwingender Grund vorliegt, wird man diese Annahme nicht machen.

Bezüglich der Kernformeln nach Schema (V.) sei noch erwähnt, dass es auch möglich ist, dass sich der Rest des aufgebrochenen $(\alpha'_i + 2\beta)$-Teilchens nicht sofort mit einem der freien Elektronen zu einem vollständigen $(\alpha'_i + 2\beta)$-Teilchen vereinigt, sondern dass der Kern weiter zerfällt und erst dann diese Vereinigung stattfindet. Dies zeigen nachstehende Kernformeln:

$$UZ \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 2\beta + 13(\alpha'_i + 2\beta) + (\alpha'_i + \beta)$$

$$\beta\big|$$

$$U_{\mathrm{II}} \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + \beta + 13(\alpha'_i + 2\beta) + (\alpha'_i + \beta).$$

Die Kernformel für Uran II würde somit übergehen in die Kernformel

$$U_{\mathrm{II}} \cdots F_k = 46\alpha + 2(\alpha' + 2\beta) + 14(\alpha'_i + 2\beta).$$

Wegen der verschiedenen Stabilitäten von Uran X_2 und Uran Z wäre die Kernformel für Uran Z, die sich hier ergibt, vor der früher angegebenen vorzuziehen.

Die Kernformeln der Thoriumfamilie sind:

$$Th \cdots F_k = 45\alpha + 4(\alpha' + 2\beta) + 12(\alpha'_i + 2\beta)$$

$$\alpha'\big|$$

$$MsTh_1 \cdots F_k = 45\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + 2\beta + 12(\alpha'_i + 2\beta)$$

$$\beta\big|$$

$$MsTh_2 \cdots F_k = 45\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + \beta + 12(\alpha'_i + 2\beta)$$

$$\beta\big|$$

$$RdTh \cdots F_k = 45\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + 12(\alpha'_i + 2\beta)$$

$$\alpha\big|$$

$$ThX \cdots F_k = 44\alpha + 3(\alpha' + 2\beta) + 12(\alpha'_i + 2\beta)$$

$$\alpha\big|$$

$$ThEm \cdots F_k = 43\,\alpha + 3\,(\alpha' + 2\,\beta) + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

α

$$ThA \cdots F_k = 42\,\alpha + 3\,(\alpha' + 2\,\beta) + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

α

$$ThB \cdots F_k = 41\,\alpha + 3\,(\alpha' + 2\,\beta) + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

β

$$ThC \cdots F_k = 41\,\alpha + 2\,(\alpha' + 2\,\beta) + (\alpha' + \beta) + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

α' / β

$$ThC' \cdots F_k = 41\,\alpha + 2\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

α'

$$ThC'' \cdots F_k = 41\,\alpha + 2\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

β

$$ThD \cdots F_k = 41\,\alpha + 2\,(\alpha' + 2\,\beta) + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta).$$

Ein, aus einem $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen stammendes, als α'-Teilchen bezeichnetes α-Teilchen mit freier elektrischer Ladung, wie in den Kernformeln von Radium C', Radium F, Actinium C' und Thorium C' (sowie Uran II nach Umwandlungsschema I für Uran Z_2) ist mit dem als α-Teilchen bezeichneten α-Teilchen (im elektrisch geladenen Kernteil) vollkommen identisch. Die Kernformeln für die C'-Zerfallsprodukte und Radium F und Uran II nach Schema (I.) können daher auch wie folgt geschrieben werden:

$$RaC' \cdots F_k = 42\,\alpha + 1\,(\alpha' + 2\,\beta) + 14\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

$$RaF \cdots F_k = 42\,\alpha + 14\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

$$AcC' \cdots F_k = 42\,\alpha + 14\,(\alpha_i' + 2\,\beta), \quad \ldots \text{bzw.} \ldots$$

$$42\,\alpha + 1\,(\alpha' + 2\,\beta) + 13\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

$$ThC' \cdots F_k = 42\,\alpha + 2\,(\alpha' + 2\,\beta) + 12\,(\alpha_i' + 2\,\beta)$$

$$U_{II} \cdots F_k = 46\,\alpha + 2\,(\alpha' + 2\,\beta) + 14\,(\alpha_i' + 2\,\beta).$$

Das neue Kernmodell der Radioelemente erlaubt unter der Voraussetzung, dass das Atomgewicht von Protactinium 230 ist, alle Folgerungen zu ziehen, die wir für das Meitnersche Kernmodell mitgeteilt haben. Es existieren also auch nach dem neuen Kernmodell Isotope erster bis vierter Ordnung. Ebenso liefert es auch bezüglich der Isotopie des Urans dasselbe Ergebnis wie das Meitnersche Kernmodell usw.

Auch die von uns angegebene Beziehung[1]) zwischen Reichweite

[1]) M. C. Neuburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, Nr. 5—6 (1921).

und Gesamtzahl der Kernbausteine der α-Strahler behält ihre Geltung. Für unser allgemeines Kernmodell (1) ist nach (4)

$$N_k = 3n + 3s + 2x + 2p - z \tag{4}$$

und daher die in unserer Beziehung wichtige Grösse $\mathfrak{N}$

$$\mathfrak{N} = 3n + \frac{9}{4}s + \frac{3}{2}x + \frac{3}{4}p - z + C \tag{22}$$

oder wegen (4)

$$\mathfrak{N} = N_k - \frac{3}{4}s - \frac{1}{2}x - \frac{5}{4}p + C \tag{23}$$

und bei Berücksichtigung von (9c)

$$A = 4n + 3s + 2x + p \tag{9c}$$

wird $\mathfrak{N}$

$$\mathfrak{N} = \frac{3}{4}A - z + C. \tag{24}$$

oder auch

$$\mathfrak{N} = \frac{3}{4}(n \cdot m_{He} + s \cdot m_{Hei} + x \cdot m_{Hi} + p \cdot m_H) - z + C. \tag{24a}$$

Für unser vereinfachtes Kernmodell folgt wegen (5a) und (5b)

$$N_k = 3n + 3s - z \tag{25}$$

und für $\mathfrak{N}$

$$\mathfrak{N} = 3n + \frac{9}{4}s - z + C \tag{26}$$

bzw.

$$\mathfrak{N} = N_k - \frac{3}{4}s + C \tag{27}$$

und wegen (11)

$$\mathfrak{N} = \frac{3}{4}A - z + C. \tag{28}$$

Formel (24) kommt allgemeine Geltung zu. Die Konstante C hat hier den gleichen Wert wie für das Meitnersche Kernmodell, d. h. es ist für die Uran-Radium- und Thoriumfamilie

$$C = 0 \tag{29}$$

und für die Actiniumfamilie, wenn Protactinium das Atomgewicht 231 besitzt, ebenfalls

$$C = 0 \tag{29a}$$

Hat jedoch Protactinium das Atomgewicht 230, so ist

$$C = +\frac{3}{4} \tag{29b}$$

wie nach dem Meitnerschen Kernmodell.

Das von **Lise Meitner**[1]) angegebene Kernmodell der Radioelemente ist ein Spezialfall unseres allgemeinen Kernmodells (1). Das **Meitner**sche Kernmodell folgt aus unserem allgemeinen Kernmodell (1), wenn man für die Uran-Radium-Actiniumfamilie

$$n = 59 - 51$$

und

$$p = 2$$

und für die Thoriumfamilie

$$n = 58 - 52,$$

und

$$p = 0,$$

sowie für beide Umwandlungsreihen

$$u = q = t = s = x = y = 0$$

und

$$v \geqq 0 \quad r \geqq 0$$

$$v \leqq 2 \quad r \leqq 1$$

setzt. Wir erhalten allgemein

$$\left.\begin{aligned} F_k = \frac{z - r + v}{2}\,\alpha + r(\alpha' + \beta) + \left(n - \frac{z + r + v}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) \\ + p(H' + \beta) + v\beta \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

wobei

$$\frac{z - r + v}{2}$$

nur eine ganze Zahl sein kann.

Dies ist die **zweckmässigste** Anschreibung des **Meitner**schen Kernmodells, da diese Formel für alle ganzzahligen Werte von z gilt. Es ist daher unnötig für z als gerade Zahl zwei (für $v = 0$ und 2) und für z als ungerade Zahl (für $r = 1$) noch eine dritte Formel anzuschreiben.

Selbstverständlich folgt auch für das Atomgewicht der Ausdruck

$$A = 4n + p \quad (31)$$

und für die Gesamtzahl der Kernbestandteile

$$N_k = 3n + 2p - z. \quad (32)$$

Der Wert von $\mathfrak{N}$ in unserer Beziehung ist daher

$$\mathfrak{N} = N_k - \frac{5}{4}p + C \quad (33)$$

---

[1]) Loc. cit.

bzw.

$$\mathfrak{N} = 3n + \frac{3}{4}p - z + C \tag{34}$$

und wegen (31) wird $\mathfrak{N}$ auch

$$\mathfrak{N} = \frac{3}{4}A - z + C. \tag{35}$$

Das von uns aufgestellte allgemeine Kernmodell ist imstande, auch solche Umwandlungen, die heute experimentell noch nicht beobachtet werden konnten — wie z. B. die H^+-Umwandlung — zu erklären. Die Werte der Koeffizienten dieses Kernmodells, wie wir sie für das vereinfachte Kernmodell der Radioelemente gegeben haben, können vorläufig keine endgültigen sein, so lange nicht alle Elementtypen des periodischen Systems auf ihre Isotopen untersucht worden sind. Für die Radioelemente können wir jedoch Kernformeln aufstellen, die mit allen in Betracht kommenden Experimentalergebnissen vollständig in Übereinstimmung stehen. Das kann natürlich nur der vorläufige Zweck unseres neuen Kernmodells sein.

Wien, den 17. September 1921.

Der Einfluss von Substituenten in ortho-, meta- und para-Stellung auf die absolute Affinität der Benzoe-Säure. I.

Von

H. N. K. Rørdam.

(Eingegangen 10. 11. 21.)

Die Bestimmung der absoluten Affinität bei Reaktionen zwischen organischen Verbindungen stösst in den meisten Fällen auf grosse experimentelle Schwierigkeiten, und es liegt meines Wissens auch nur eine einzige derartige Bestimmung vor, nämlich Brönsteds[1]) Bestimmung der kristallinischen Umwandlung: *d*-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat. Indessen werden solche Bestimmungen, wo sie sich direkt oder indirekt ausführen lassen, dazu geeignet sein, in den energetischen Bau der organischen Verbindungen einen Einblick zu eröffnen, wo man sich sonst damit hat begnügen müssen, einen solchen durch die Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten erzielen zu wollen.

Dies ist nicht zum wenigsten der Fall bei Substitutionen in der Benzolmolekel, die eine der wichtigsten Quellen zur Lösung des Problems vom Bau des Benzolkerns bilden. Die vielen mehr oder minder sicheren Substitutionsregeln beruhen alle auf der „Leichtigkeit“ (Geschwindigkeit), mit der die Substituenten in die verschiedenen Stellungen in der Molekel eingeführt oder ausgenommen werden, und vermögen daher nur unzuverlässige Aufschlüsse über die Kraft zu geben, mit der die einzelnen Atome aneinander gebunden sind, da die Frage

---

[1]) Affinitetsstudier X. Det kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter 7. Række, Afd. XII, 6 (1915).

von unbekannten katalytischen Wirkungen, die sicherlich eben bei den Reaktionen des Benzolkerns eine Rolle spielen, das Bild gänzlich verrücken kann.

An der Bestimmung der absoluten Affinität oder der Änderung an freier Energie besitzt man dagegen eine zuverlässige Massgabe für die Kraft, mit der die einzelnen Atome unter den verschiedenen Verhältnissen und in den verschiedenen Stellungen festgehalten werden, also ein Mittel zur Gewinnung eines klareren Einblicks in den Bau der Molekel.

Indessen sind die Aussichten zu direkten experimentellen Bestimmungen auf diesem Gebiete, wie erwähnt, sehr gering, während man dagegen, wenn ein hinreichendes Material von thermischen Messungen vorliegt, die in den meisten Fällen auf keine Schwierigkeiten stossen werden, vielleicht das allerergiebigste Feld für die Anwendung des Nernstschen Theorems, des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik, eben bei der Berechnung der Änderung der freien Energie bei organischen Prozessen finden wird.

Im folgenden habe ich, als Einleitung zu Studien über die energetischen Verhältnisse des Benzolkerns, einen speziellen Fall behandelt, in dem es möglich ist, den Einfluss der Einführung ein und derselben Gruppe, des Methyls, in die ortho-, meta- und para-Stellung auf die Änderung der freien Energie zu messen.

Das Resultat zeigte, dass die Affinität zu ein und derselben Base (Silberoxyd) für Benzoesäure am grössten, für *m*- und *p*-Toluylsäure ein wenig geringer und für *o*-Toluylsäure bedeutend geringer war, während Ostwald durch Leitfähigkeitsbestimmungen fand, dass die *o*-Toluylsäure doppelt so stark sei wie die Benzoesäure: „Durch den Eintritt des Methyls an die ortho-Stelle ist merkwürdigerweise die Konstante der Benzoesäure auf ihren doppelten Wert gestiegen“[1]. Dies merkwürdige Resultat ist bekanntlich seither mehrfach bestätigt worden.

Was die *m*- und *p*-Säure betrifft, stimmen meine Resultate dagegen mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen überein.

Dass eine Methylgruppe den elektronegativen Charakter des Phenylradikals vermindern und dass diese Wirkung in der ortho-Stelle am stärksten sein würde, stimmt tatsächlich auch weit besser mit allen unseren anderen Erfahrungen überein, als die sich aus den Leitfähigkeitsmessungen ergebenden Wirkungen es tun.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 270 (1889).

Die Änderung der freien Energie bei dem vollständig verlaufenden Prozess zwischen den reinen Stoffen nach dem Schema

$$HX + MeOH \longrightarrow MeX + H_2O$$

lässt sich direkt messen durch die Elementkombination

$$Me \left| \begin{matrix} MeX \text{ (fest)} \\ HX \text{ (fest)} \end{matrix} \right., \text{ saure Lösung} \left| H_2 \right| \text{alkal. Lösung } MeOH \text{ (fest)} \left| Me \right.$$

wo Me ein Metall und HX eine Säure bezeichnet, indem der elektromotorisch wirksame Prozess in der gesamten Kombination

$$HX \text{ (fest)} + MeOH \text{ (fest)} \longrightarrow MeX \text{ (fest)} + H_2O$$

ist.

Zu der elektromotorisch gemessenen Affinität muss jedoch eine Korrektion hinzugefügt werden, nämlich die Arbeit, die erforderlich ist, um 1 Mol Wasser von dem Dampfdruck, der sich über der Lösung im „Basenelement" findet, auf den Dampfdruck von reinem Wasser von derselben Temperatur zu bringen, was sich durch Extrapolation der gemessenen elektromotorischen Kraft bewerkstelligen lässt.

Die beiden Elemente, das Säurenelement und das Basenelement, wurden je für sich gemessen.

I. Untersuchung des Elementes:

$Ag \mid Ag_2O$, alkalische Lösung $\mid H_2$.

Als Base wählte ich Silberoxyd, da die Silbersalze der organischen Säuren in der Regel schwerlöslich, normal und wasserfrei sind. Ähnliches gilt von den Merkurosalzen, das Merkurooxyd selbst ist aber instabil und schlecht definiert. Bei Benutzung des Silberoxyds durfte ich dagegen auf ein gutes Resultat hoffen, da es in Ostwald-Luthers „Hand- und Hilfsbuch", nachdem die Elektrode Hg, HgO als anwendbar zu Messungen in alkalischen Lösungen angeführt worden ist, heisst: „Auch die analoge Silberkombination ist gut definiert (Pokorny)".

Die elektromotorische Kraft des Elementes lässt sich aus der von Lewis[1]) gemessenen Dissoziationsspannung des Silberoxyds und der durch Brönsteds[2]) und Nernst und Wartenbergs[3]) Arbeiten recht genau bekannten elektromotorischen Kraft des Knallgaselementes im voraus berechnen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 449 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 84 u. 744 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 544 (1906).

Direkte Messungen des Elementes oder der Elektrode Ag, Ag_2O liegen nur in geringer Anzahl vor und stimmen nicht gut miteinander überein. An der angeführten Stelle in Ostwald-Luthers Handbuch wird die Spannung der Elektrode Ag, Ag_2O gegen 1 norm. Natriumhydroxyd zu 0·655 angesetzt, also wenn die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt benutzt wird: 0·380 (25° C.).

Die Berechnung auf Grund der Dissoziationsspannung des Silberoxyds und der EMK des Knallgaselementes führt indessen zu einem anderen Resultat. Lewis hat aus seinen Messungen bei höheren Temperaturen die Dissoziationsspannung bei 25° C. zu

$$p_{25} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Atm.}$$

extrapoliert, welcher Grösse seiner Meinung nach höchstens ein Fehler von ein paar Prozent anhaften kann.

Es ist unmittelbar einleuchtend, dass die elektromotorische Kraft des Elementes

$$Ag \mid Ag_2O \ldots \mid H_2 \text{ (1 Atm.)}$$

= EMK des Knallelements ÷ EMK des Elements

$$Ag \mid Ag_2O \ldots \mid O_2 \text{ (1 Atm.)}$$

ist, und EMK von diesem Elemente ist ja:

$$= \frac{0{\cdot}0591}{4} \cdot \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}} = 0{\cdot}049 \text{ Volt.}$$

Lewis selbst berechnet (a. a. O.) hieraus und aus Böttgers[1]) durch Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Zahlen der Innenkonzentration in einer gesättigten Lösung von Silberoxyd EMK des Knallelements und erhält dadurch den Wert

1·217 Volt.

Dieser Wert ist bedeutend niedriger als die von Brönsted und Nernst und Wartenberg (a. a. O.) gefundenen

1·227 Volt (Brönsted)
bzw. 1·225 Volt (Nernst und Wartenberg),

und man hat bisher angenommen, dass dies auf der Unzuverlässigkeit von Lewis' Berechnungsweise beruht. Es wird aber aus dem Folgenden hervorgehen, dass es nicht an der Berechnungsweise, sondern darin liegt, dass Silberoxyd bei den Temperaturen, bei denen Lewis' Dissoziationsspannungen gemessen wurden, nicht dem gewöhnlichen, ge-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 521 (1903).

fällten Silberoxyd identisch ist, sondern eine bei höheren Temperaturen stabile Form darstellt, die von dem gefällten Silberoxyd, der stabilen Form bei Zimmertemperatur, verschieden ist.

Betrachtet man den mittleren Wert

1·226 Volt

als die richtige EMK des Knallgaselements, wird die EMK des Elements

$$Ag \mid Ag_2O \ldots . \mid H_2$$

also

1·177 Volt.

Luther und Pokorny[1]) haben versucht, dies Element direkt zu messen, indem sie das Silberoxyd elektrolytisch auf eine Silberelektrode fällten und nach Unterbrechung des Stroms die Polarisationsspannung in 1 norm. und 0·1 norm. Natriumhydroxyd gegen eine Wasserstoffelektrode massen. Sie fanden, dass die Spannung sich mit der Zeit in dem Masse änderte, dass genaue Messungen unausführbar waren; jedoch stimmten die Anfangswerte in 1 norm. und 0·1 norm. Natriumhydroxyd bis auf wenige Millivolt überein und ergaben bei 25° den mittleren Wert

1·172 Volt.

Abegg und Cox[2]) massen das Element

$$Ag \mid Ag_2O,\ 0{\cdot}1 \text{ norm. } Ba(OH)_2 \mid 1 \text{ norm. } KCl\ HgCl \mid Hg$$

und fanden, dass dessen EMK = 0·111 Volt ist. Sie veranschlagen das Diffussionspotential zu 0·01 Volt; mittels Hendersons Formel lässt es sich zu 0·008 Volt berechnen, und das Element ohne Diffusionspotential hat also eine EMK = 0·103 Volt.

Die Spannung der Silberelektrode gegen die Lösung ist also

$$0{\cdot}103 + 0{\cdot}285 = 0{\cdot}388 \text{ Volt.}$$

Die Spannung einer Wasserstoffelektrode gegen 0·1 norm. Baryt ist nach meinen Versuchen = ÷ 0·752 Volt; die EMK des Elements Ag, Ag_2O — 0·1 norm. Baryt, H_2 sollte danach also 1·140 Volt betragen, welcher Wert weder mit dem von Luther und Pokorny angegebenen noch mit dem Knallgaselement, wohl aber mit meinen im folgenden angeführten Messungen übereinstimmt.

Fällt man Silberoxyd in der Kälte durch Zusatz von verdünntem Natriumhydroxyd zu einer Lösung von Silbernitrat, so erhält man einen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 290 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 1 (1903).

groben, schwarzbraunen Niederschlag, der schnell zu Boden sinkt, während die ganze darüber befindliche Flüssigkeit durch einen fein aufgeschlämmten, sich mehrere Stunden lang schwebend erhaltenden Niederschlag graugelb getrübt ist.

Da die Herstellung des Silberoxyds und dessen Vorgeschichte bei den obenerwähnten Messungen (mit Ausnahme des elektrolytisch gefällten) überhaupt nicht besprochen worden war, nahm ich an, dass die untereinander abweichenden Angaben von dem Potential der Elektrode: $Ag \mid Ag_2O$ etwa davon herrühren möchten, dass bei der Herstellung auf die beiden obengenannten sehr verschiedenen Korngrössen keine Rücksicht genommen worden war, so dass der graugelbe Teil des Niederschlags vielleicht in einem Falle bei der Reinigung des Niederschlags durch Dekantieren entfernt, in einem andern Falle in Gemeinschaft mit dem groberen Teil abfiltriert worden war, oder dass die Abweichungen zum Teil vielleicht auf verschiedener Beleuchtung beruhten; ich suchte daher durch langwieriges und sorgfältiges Schlämmen und durch Ausschliessen des wirksamen Lichts sowohl während des Fällens als überhaupt während der gesamten folgenden Arbeit mit dem Silberoxyd ein so einheitliches Produkt wie möglich herzustellen.

Da ferner das Trocknen des Silberoxyds auf dessen Eigenschaften von Einfluss sein kann, wurde der geschlämmte Niederschlag gar nicht getrocknet, sondern unter Wasser aufbewahrt.

Indessen fanden, wie aus dem Folgenden ersichtlich sein wird, auch andere Behandlungsweisen Anwendung.

A) In der Kälte (Zimmertemperatur) gefälltes, durch langwieriges Schlämmen gereinigtes, im Wasser aufbewahrtes Silberoxyd.

Es wurde folgendermassen verfahren: 20 g Natriumhydroxyd (aus Natrium) wurden in 200 ccm CO_2-freiem Wasser in einem grossen braunen Glas gelöst, das mit einem Stöpsel versehen war, in welchem ein Natronkalkrohr und ein ungefähr bis auf den Boden reichendes, auf- und abwärts verschiebbares Glasrohr angebracht waren. Durch dieses Rohr wurde eine Lösung von 68 g $AgNO_3$ in 200 ccm Wasser eingesaugt, indem das Glas gleichzeitig, um eine gute Vermischung zu erzielen, stark bewegt wurde. Das Glasrohr war durch ein T-Rohr mit einer grossen Flasche mit CO_2-freiem Wasser und mit einem abwärtsgehenden Rohr verbunden, so dass es wie ein zweischenkliger Heber wirken konnte, durch den die Flüssigkeit über dem Silberoxyd

herausgehoben werden konnte; durch den andern Schenkel des T-Rohrs konnte sodann wieder reines Wasser eingefüllt werden. Sobald der meiste grobe, dunkle Niederschlag zu Boden gesunken war, wurde die darüber befindliche trübe, graugelbe Flüssigkeit abgezogen, und in der Weise wurde das Schlämmen so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser von Nitratreaktion frei war, worauf nocht achtmal geschlämmt wurde, wodurch erreicht wurde, dass der Niederschlag nach dem Schütteln mit neuem Waschwasser sehr schnell zu Boden sank, und zwar alle Teilchen mit anscheinend derselben Geschwindigkeit, ohne dass in der darüber befindlichen vollkommen klaren Flüssigkeit aufgeschlämmte Teilchen hinterlassen werden. Das in der Weise gereinigte Silberoxyd verblieb nun in demselben braunen Glas unter Wasser, bis es gebraucht werden sollte. Die Hinüberführung in die Elektrodengefässe fand in der Dunkelkammer statt.

Die Elementgläser waren mit Aurantiakollodium gefärbte und in mehrere Schichten Staniol eingepackte U-Röhren. Die Schenkel waren 3 cm weit und 12 cm lang, der sie verbindende gebogene Teil nur 0·7 cm weit. Der eine Schenkel war mit einem Gummistöpsel geschlossen, der 4 Wasserstoffelektroden (platinierte Platinplatten) sowie Zu- und Ableitungsröhren für Wasserstoff trug. Auch der andere Schenkel war mit einem Stöpsel geschlossen, in dem ein Reagenzglas angebracht war, das fast ganz bis zu dem verengerten Teil der U-Röhre hinabreichte. Das Reagenzglas war mit einem Stöpsel geschlossen, in dem 4 Glasröhren angebracht waren, mit eingeschmolzenen Platindrähten, die galvanisch versilbert waren und sich auf den Boden des Reagenzglases stützten. In die Seiten des Reagenzglases waren etwa 1·5 cm über dem Boden 2 Löcher von etwa 1 cm Durchmesser geblasen. Das Element wurde folgendermassen gefüllt: erst wurden die Silberelektroden im Reagenzglas angebracht, dann wurde das Silberoxyd, das 24 Stunden lang mit der Lösung, die benutzt werden sollte, gestanden hatte, durch die Löcher in die Seiten des Reagenzglases in so hoher Schicht eingefüllt, dass die versilberten Platindrähte ganz bedeckt waren. Darauf wurde das Reagenzglas in der U-Röhre angebracht, deren mittlerer Schenkel mit reinem, trocknem Sand gefüllt war, und nun wurde der Stöpsel mit den Wasserstoffelektroden eingesetzt.

Es wurde sodann ein langsamer Wasserstoffstrom durch das Element geleitet (der das Reagenzglas tragende Stöpsel war mit einem Glasrohr zum Durchleiten des Wasserstoffs und Einsaugen der Lösung versehen; dies Rohr wurde, wenn das Element gefüllt war, sofort ge-

schlossen). Schliesslich wurde die Elementlösung (Barytwasser) bis in eine angemessene Höhe eingesaugt.

Die Silberelektroden wurden im voraus durch Messen ihrer Spannung gegen Silbernitratlösung geprüft. Als Beispiel mögen folgende Messungen des Elementes

Ag | $AgNO_3$-Lös. | 2·5 norm. Nitratlös.[1]) | 0·1 norm. *KCl*, *HgCl* | *Hg*

angeführt werden:

Ag-Elektrode Nr. 1	ergab	0.4008 Volt		Im Mittel 0·4009 Volt.
„ „ 2	„	0·4012 „		Grösste Abweichung
„ „ 3	„	0·4011 „		vom Mittel 0·0005 Volt.
„ „ 4	„	0·4004 „		

Elektroden die grössere Abweichungen ergaben, wurden kassiert.

Die Wasserstoffelektroden werden gleichfalls häufig kontrolliert; sie stimmten in der Regel bis auf 0·0002 Volt überein. Der Wasserstoff wurde in einem Kipp schen Apparat aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, und der Reihe nach mit verdünnter Schwefelsäure, alkalischem Pyrogallol und schliesslich mit derselben Lösung, die im Element enthalten war, gewaschen. Die Waschflasche mit letzterer Lösung und das Element selbst waren in einem Wasserthermostaten angebracht, dessen Temperatur nicht über 0·1° C. schwankte.

Der Barometerstand wurde notiert, wird aber nicht angeführt, da seine Schwankungen in keinem Falle grössere Korrektionen als 0·0003 Volt veranlassten, was neben den von den einzelnen Elektroden aufgewiesenen Divergenzen keine Rolle spielt; die angeführten Zahlen stellen je Mittel von 4 Messungen gegenüber verschiedenen Wasserstoffelektroden dar, deren gegenseitige Übereinstimmung oben angegeben ist.

Die Mittel sämtlicher Messungen sind nur in Millivolt angegeben, da trotz aller bei der Herstellung, Aufbewahrung und Anwendung des Silberoxyds angewandten Sorgfalt die gemessenen Spannungen nicht genauer definiert zu sein scheinen.

---

[1]) 195·49 g KNO_3, 48·36 g $NaNO_3$ in 1 l, was eine Lösung ergibt, in der die Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions und des Kations gleich gross sind, wodurch man eine bessere Elimination des Diffusionspotentials erhält, als bei Benutzung einer starken Lösung von KNO_3 allein.

Tabelle 1.

$t = 25·0°$

Konzentration des Baryts .	0·211 norm.	0·198 norm.	0·0446 norm.
Ag-Elektrode Nr. 1 . . .	1·1502 Volt	1·1473 Volt	1·1433 Volt
„ „ 2 . . .	1·1468 „	1·1467 „	1·1434 „
„ „ 3 . . .	1·1430 „	1·1463 „	1·1430 „
„ „ 4 . . .	1·1552 „	1·1467 „	1·1430 „
Mittel:	1·149 Volt	1·147 Volt	1·143 Volt

Tabelle 2.

$t = 0·0°$

Konzentration des Baryts .	0·198 norm.	0·0446 norm.
Ag-Elektrode Nr. 1 . . .	1·1534 Volt	1·1507 Volt
„ „ 2 . . .	1·1535 „	1·1515 „
„ „ 3 . . .	1·1535 „	1·1515 „
„ „ 4 . . .	1·1533 „	1·1515 „
Mittel:	1·153 Volt	1·151 Volt

Tabelle 3.

$t = 16·7°$

Konzentration des Baryts .	0·198 norm.	0·0446 norm.
Ag-Elektrode Nr. 1 . . .	1·1489 Volt	1·1484 Volt
„ „ 2 . . .	1·1485 „	1·1490 „
„ „ 3 . . .	1·1482 „	1·1487 „
„ „ 4 . . .	1·1485 „	1·1485 „
Mittel:	1·149 Volt	1·149 Volt

Tabelle 4.

$t = 38·5°$

Konzentration des Baryts .	0·198 norm.	0·0446 norm.
Ag-Elektrode Nr. 1 . . .	1·1461 Volt	1·1410 Volt
„ „ 2 . . .	1·1457 „	1·1405 „
„ „ 3 . . .	1·1449 „	1·1405 „
„ „ 4 . . .	1·1452 „	1·1404 „
Mittel:	1·46 Volt	1·141 Volt

Wenn vom Element mit 0·211 norm. Baryt abgesehen wird, besteht zwischen den einzelnen *Ag*-Elektroden eine gute Übereinstimmung, aber die Schwankung der elektromotorischen Kraft mit der Konzentration ist viel grösser, als theoretisch zu erklären ist. Sie rührt ja von der Dampfdruckänderung der Lösung her, da der durch den elektromotorisch wirksamen Prozess gebildete Stoff Wasser ist. Die Änderung des Dampfdrucks bei der höchsten angewandten Konzentration bis zur Konzentration 0 lässt sich annäherungsweise aus der Formel

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_1}{n_2}$$

berechnen, wo p ja den Dampfdruck des Lösungsmittels und n_1 die Anzahl in n_2 Molekeln Lösungsmittel gelöster Molekeln bezeichnet. Wenn 0·211 norm. Baryt vollständig dissoziiert wäre, würde man, da $p =$ etwa 24 mm *Hg*, haben

$$\Delta p = 0{\cdot}17 \text{ mm},$$

was eine Änderung der EMK bewirken würde, die unter diesen Verhältnissen überhaupt nicht zu erkennen sein würde. Es scheint daher nicht berechtigt, die EMK des Elements bei der Konzentration 0 durch eine Extrapolation finden zu wollen; berechtigter ist es, die gemessenen EMK bei der Konzentration 0·0446 und als EMK des Elements

$Ag \mid Ag_2O$, Wasser $\mid H_2$

bei:	$t = 0^\circ$	17°	25°	39°	
	EMK = 1·151	1·149	1·143	1·141	Volt

zu benutzen.

B. Silberoxyd, bei zerstreutem Tageslicht in siedender Lösung gefällt, im Exsikkator getrocknet und sodann bei etwa 90° 2½ Stunden lang unter Durchleitung von CO_2-freier Luft.

Das Silberoxyd wurde analysiert und wies einen Gehalt von

92·69 % *Ag*

auf, während man aus der Formel Ag_2O

93·10 % *Ag*

berechnet.

Aus diesem Silberoxyd wurde ein Element mit 4 *Ag*-Elektroden und 4 Wasserstoffelektroden gebaut, ganz wie die vorhergehenden. Da dieses Silberoxyd nicht wie bei den vorigen Elementen längere

Zeit hindurch mit der Flüssigkeit in Verbindung gestanden hatte, wurde es mit Zwischenräumen mehrmals nacheinander gemessen; es schwankte bald aufwärts, bald abwärts, wie aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5.

Zeit nach dem Aufbau	1 Std. 45 Min	3 Std.	5 Std.	27 Std.
Mittel von je 4 Elektroden .	1·1459 Volt	1·1482 Volt	1·1450 Volt	1·1490 Volt

Der Endwert stimmt mit dem entsprechenden Element mit geschlämmtem Silberoxyd überein.

C. Silberoxyd, das auf 310° C. erhitzt gewesen ist.

Dasselbe Präparat, das im vorhergehenden Element angewandt worden war, wurde 1 Stunde lang in einem Kolben im Ölbad auf 310° C. erhitzt. Darauf wurde ein Element wie das zuletzt erwähnte gebaut, aber mit 0·045 norm. Baryt; es wurde nach 24 Stunden bei $t = 25{\cdot}0°$ gemessen und ergab im Mittel:

Tabelle 6.

Ag-Elektrode Nr. 1 .	1·1449 Volt
„ „ 2 .	1·1428 „
„ „ 3 .	1·1433 „
„ „ 4 .	1·1419 „
	Mittel: 1·143 Volt

was mit dem entsprechenden Element in Tabelle 1 übereinstimmt.

D. Silberoxyd, im Elektrodengefäss gefällt und in der Flüssigkeit selbst, in der es gefällt ist, gemessen.

Das in den vorhergehenden Elementen angewandte Silberoxyd war irgendwie gereinigt und von der Flüssigkeit, in der es gefällt worden war, getrennt. Um den Einfluss der verschiedenen Behandlungsweisen auf das Silberoxyd zu vermeiden, versuchte ich nun, es in dem Elektrodengefäss selbst zu fällen. Da das Fällen durch Vermischen von verdünnten Lösungen von Natriumhydroxyd und Silbernitrat bewerkstelligt wurde, konnten in den dadurch erhaltenen Flüssigkeiten keine Wasserstoffelektroden angewandt werden; das Elektrodengefäss war daher mit einem Heberrohr versehen, wodurch die Verbindung mit einer 0·1 norm. Kalomelelektrode (durch eine 2·5 oder 1·25 norm.

Nitratlösung) hergestellt werden konnte. Die nähere Einrichtung war die folgende:

Das Elektrodengefäss bestand aus einem 3·5 cm weiten und 10 cm hohen Zylinderglas, das mit einem Kautschukstöpsel versehen war, in dem sich 4 Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten nebst einem Heberrohr und einem Natronkalkrohr befanden. Die Platindrähte waren galvanisch versilbert und stützten, wenn der Stöpsel aufgesetzt war, gegen den Boden des Zylinderglases. Das Heberrohr war aussen in eine Spitze ausgezogen, innen reichte es bis etwa 2 cm vom Boden hinab und war dort mit zwei 1·5 cm voneinander entfernten Verengerungen versehen, wodurch eine Kammer gebildet wurde, die mit hygroskopischer Watte gefüllt wurde, um aufgewirbeltes Silberdioxyd zurückzuhalten, wenn das Heberrohr, indem mittels eines Gummiballs Luft durch das Natronkalkrohr gepresst wurde, mit der Flüssigkeit gefüllt wurde.

Da die vorläufigen Messungen zu zeigen schienen, dass die elektromotorische Kraft des Elements mit der Zeit ziemlich viel variierte, wurde dasselbe Element, wie aus dem folgenden ersichtlich sein wird, wiederholentlich gemessen. Seit seinem Bau stand es die ganze Zeit hindurch im Thermostaten.

Element a.

Das Zylinderglas war mit Aurantiakollodium gefärbt und in Staniol eingewickelt. Das Fällen erfolgte ohne Zutritt von wirksamem Licht und CO_2 bei Zimmertemperatur, durch Vermischen von ungefähr gleich grossen Volumina 0·96 norm. $AgNO_3$-Lösung und 1·52 norm. Natriumhydroxyd. Die Flüssigkeit wurde analysiert: 0·277 in bezug auf $NaOH$ und 0·482 in bezug auf $NaNO_3$.

In der Tab. 7 bedeuten die angeführten Zahlen die EMK des Elements

$Ag \mid Ag_2O, \begin{matrix} 0{\cdot}277 \text{ norm. } NaOH \\ 0{\cdot}482 \text{ norm. } NaNO_3 \end{matrix} \mid$ 2·5 norm. Nitrat[1]) $\mid$ 0·1 norm. $KCl, HgCl \mid Hg$

Tabelle 7.

Zeit	10 Min.	12 Min.	16 Min.	36 Min.
Elektrode Nr. 1	0·0307 Volt	0·0318 Volt	0·0327 Volt	0·0356 Volt
„ „ 2	0·0297 „	0·0314 „	0·0327 „	0·0358 „
„ „ 3	0·0325 „	0·0331 „	0·0331 „	0·0339 „
Mittel:	0·031 Volt	0·032 Volt	0·033 Volt	0·035 Volt

[1]) 195·49 g KNO_3, 48·36 g $NaNO_3$ in 1 l (siehe die Anmerkung S. 481).

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Zeit	1 Std. 30 Min.	2 Std. 30 Min.	3 Std. 53 Min.	8 Std. 43 Min.
Elektrode Nr. 1	0·0419 Volt	0·0425 Volt	0·0425 Volt	0·0413 Volt
„ „ 2	0·0428 „	0·0432 „	0·0432 „	0·0432 „
„ „ 3	0·0371 „	0·0356 „	0·0351 „	0·0318 „
Mittel:	0·041 Volt	0·041 Volt	0·040 Volt	0·039 Volt

Zeit	23 Std.	28 Std.	42 Std.	73 Std. 18 Min.
Elektrode Nr. 1	0·0356 Volt	0·0347 Volt	0·0336 Volt	0·0330 Volt
„ „ 2	0·0378 „	0·0372 „	0·0356 „	0·0350 „
„ „ 3	0·0267 „	0·0260 „	0·0277 „	0·0249 „
Mittel:	0·033 Volt	0·033 Volt	0·032 Volt	0·033 Volt

Zeit	97 Std. 30 Min.	101 Std.	120 Std.	148 Std.
Elektrode Nr. 1	0·0325 Volt	0·0297 Volt	0·0348 Volt	0·0379 Volt
„ „ 2	0·0333 „	0·0297 „	0·0345 „	0·0371 „
„ „ 3	0·0301 „	0·0297 „	0·0346 „	0·0381 „
Mittel:	0·032 Volt	0·030 Volt	0·035 Volt	0·038 Volt

Sodann wurde eine Wasserstoffelektrode in einer Lösung gemessen, die 0·277 norm. in bezug auf *NaOH* und 0·482 norm. in bezug auf *NaCl* war.

Das Messen fand statt gegenüber einer 0·1 norm. Kalomelelektrode, indem eine 2·5 norm. Nitratlösung eingeschaltet war. Die EMK des Elements (Mittel von 4 Einzelelektroden) betrug

1·112 Volt.

Da das Mittel der mittleren Zahlen von Tabelle 7 0·035 beträgt, ist also die EMK des Elements

$$Ag \mid Ag_2O \ldots \mid H_2$$
$$= 1{\cdot}112 + 0{\cdot}035 = 1{\cdot}147 \text{ Volt}$$

im Mittel, während der niedrigste Wert

$$1{\cdot}112 + 0{\cdot}025 = 1{\cdot}37 \text{ Volt}$$

und der höchste

$$1{\cdot}112 + 0{\cdot}043 = 1{\cdot}155 \text{ Volt}$$

ergibt.

Ein neues Element wurde gebaut durch Vermischen von 50 ccm 1·00 norm. $AgNO_3$ und 100 ccm 1·00 norm. *NaOH*. Das Fällen erfolgte bei zerstreutem Tageslicht; das Elektrodengefäss war aus klarem Glas.

Element b.

Zeit	25 Std.	49 Std.	73 Std.
Elektrode Nr. 1	0·0355 Volt	0·0348 Volt	0·0340 Volt
„ „ 2	0·0355 „	0·0348 „	0·0341 „
„ „ 3	0·0341 „	0·0329 „	0·0331 „
„ „ 4	0·0343 „	0·0332 „	0·0335 „
Mittel:	0·035 Volt	0·034 Volt	0·034 Volt

Die Lösung der entsprechenden Wasserstoffelektrode wurde durch Vermischen von 50 ccm 1·00 norm. *NaOH* mit 50 ccm 1·00 norm. *NaCl* und 50 ccm Wasser hergestellt. Die Spannung des aus Wasserstoffelektrode, 2·5 norm. Nitrat und 0·1 norm. Kalomelelektrode bestehenden Elements betrug

1·118 Volt.

Die EMK des Elements

$$Ag \mid Ag_2O \ldots \mid H_2$$

ist somit

$$1{\cdot}118 + 0{\cdot}034 = 1{\cdot}152 \text{ Volt.}$$

Elemente dieser im Abschnitt D angeführten Art mit ein Elektrodengefäss gefälltem Silberoxyd und ohne jegliche Reinigung sind also schlechter definiert als die mit geschlämmtem oder abfiltriertem Silberoxyd. In keinem Falle scheint das Licht eine bedeutsame Wirkung zu haben gegenüber den anscheinend zufälligen Schwankungen, die sich sogar bei möglichst einheitlicher Behandlung ergeben. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass sämtliche gemessene Spannungen sich um einen Punkt gruppieren, der weit niedriger liegt als der Wert, der sich aus dem Knallgaselement berechnen lässt, und den Luther und Pokorny mit elektrolytisch gefälltem Silberoxyd erhielten. Ich versuchte daher, einige Messungen dieser Art anzustellen.

E. Elektrolytisch gefälltes Silberoxyd.

Das Silberoxyd wurde elektrolytisch gefällt, indem mit einer Spannung von 1·190 Volt ein Strom von 0·013 Amp. durch 1·00 norm.

Natriumhydroxyd gesandt wurde, wobei die Anode die gewöhnliche Silberelektrode war und die Kathode aus einer platinierten Platinplatte bestand, über die Wasserstoff geleitet wurde (gewöhnliche Wasserstoffelektrode). Der Versuch wurde im Thermostaten bei 25° und zerstreutem Tageslicht ausgeführt.

Nach 10 Minuten wurde der Strom unterbrochen und die Polarisationsspannung zu

1·1705 Volt

gemessen.

Darauf wurde wieder 20 Minuten lang elektrolysiert. Die Polarisationsspannung betrug danach

1·1713 Volt.

Die Elektrolyse wurde nun 3 Stunden lang fortgesetzt. Sofort nach der Unterbrechung des Stromes betrug die Polarisationsspannung

	1·1765 Volt
9 Minuten später	1·1727 „
15 „ „	1·1710 „
20 „ „	1·1699 „
31 „ „	1·1675 „
46 „ „	1·1646 „

Der Versuch wurde mit einem neuen, dem ersten ganz entsprechenden Element wiederholt. Nach 16 Minuten langem Strom betrug die Polarisationsspannung

	1·1773 Volt
2 Minuten später	1·1746 „

Es wurde wieder 50 Minuten lang elektrolysiert und der Strom sodann unterbrochen. Die Spannung betrug unmittelbar darauf

	1·1777 Volt
4 Minuten später	1·1748 „
9 „ „	1·1727 „

Diese Messungen zeigen, dass sich bei Elektrolyse ein Silberoxyd bildet, das bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist, bei höheren Temperaturen aber stabil sein muss, da die gemessenen Polarisationsspannungen in Verbindung mit Lewis Dissoziationsspannungen (bei 302—445° C. gemessen) denselben Wert der EMK des Knallgaselements ergeben wie die S. 477 angeführten von Nernst und Wartenberg und von Brönsted bestimmten.

Aus der höchsten der bei den obenstehenden Versuchen gefundenen Spannungen ergibt sich nämlich für das Knallgaselement

$$EMK_{25} = 1{\cdot}1777 + 0{\cdot}049 = 1{\cdot}227 \text{ Volt.}$$

Nernst und Wartenberg fanden, wie erwähnt, 1·225 Volt, Brönsted 1·227 Volt.

Wenn das obenstehende auch gezeigt hat, dass gefälltes Silberoxyd kein wohldefiniertes Potential ergibt, und dass seine Eigenschaften von der Reinigungsweise und anderen Verhältnissen abhängig sind, so geht doch ohne Zweifel namentlich aus meinen Messungen mit geschlämmtem Silberoxyd, die mit Abegg und Cox' oben zitierter Bestimmung eng zusammenfallen, hervor, dass das durch Fällen gebildete Silberoxyd eine von dem elektrolytisch hergestellten verschiedene Modifikation darstellt, die im Gegensatz zum elektrolytischen Silberoxyd ihr stabiles Gebiet bei gewöhnlicher Temperatur hat.

Der Umwandlungspunkt zwischen den beiden Modifikationen lässt sich folgendermassen thermodynamisch bestimmen.

Geht man von den S. 483 angeführten Bestimmungen der EMK des Elements Ag, Ag_2O, Wasser, H_2

$t = 0^\circ$	39°
EMK = 1·151 Volt	1·141 Volt

als denjenigen, die das grösste Temperaturintervall besitzen, und daher die beste Bestimmung ergeben werden, und den aus Nernst und Wartenbergs Formel

$$EMK = 1{\cdot}232 - 0{\cdot}00085(t - 17)$$

berechneten Werten für das Knallgaselement

$t = 0^\circ$	39°
EMK = 1·246 Volt	1·214 Volt

aus, erhält man die Differenzen $\div$ 0·095 und $\div$ 0·073, die wie früher gezeigt, = EMK des Elements

$$\underset{(1 \text{ Atm.})}{O_2} \Big| \text{ Wasser, } Ag_2O \Big| Ag,$$

sind, wofür man die Formel

$$EMK = \div \frac{RT}{4} \cdot \log \frac{1}{p}$$

hat, in der p die Dissoziationsspannung des Silberoxyds bei der betreffenden Temperatur bezeichnet.

Werden darin die beiden Werte + 0·095 Volt und + 0·073 Volt eingesetzt, so erhält man für gefälltes Silberoxyd die Dissoziationsspannungen

$$p_0 = 0{\cdot}956 \cdot 10^{-7}\ \text{Atm.}$$
$$p_{39} = 192{\cdot}7 \cdot 10^{-7}\ \text{Atm.}$$

Aus Lewis' Messungen findet man durch das von ihm (a. a. O.) angewandte Berechnungsverfahren

$$p_0 = 6{\cdot}19 \cdot 10^{-5}\ \text{Atm.}$$
$$p_{39} = 130{\cdot}3 \cdot 10^{-5}\ \text{Atm.}$$

Hieraus berechnet man mittels der Formel

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

die Umwandlungsaffinitäten

$$A_0 = 3534\ \text{Kal.}$$
$$A_{39} = 2636\ \text{Kal.}$$

Für die Affinität bei Prozessen zwischen festen Stoffen gilt das Nernstsche Theorem, aus dessen Ausdruck:

$$A = U_0 \div b \cdot T^2$$

man durch Einsetzen von zusammengehörenden Werten von A und T die Umwandlungstemperatur

$$T = 405^\circ\ \text{abs.} \quad \text{oder} \quad t = 132^\circ\ \text{C.}$$

findet.

II. Messungen von Elementen vom Typus

$$Ag \left| \begin{array}{l} AgX\,(\text{fest}) \\ HX\,(\text{fest}) \end{array} \right. \text{Lösung} \;\Big|\; H_2.$$

1. HX = Benzoesäure.

Da die Benzoesäure von Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz reduziert wird, mass ich erst die Spannung der Elektrode

$$Ag \left| \begin{array}{l} Ag\text{-Benzoat} \\ \text{Benzoesäure} \end{array} \right.$$

in einer 0·406 norm. Essigsäure, die durch eine mehrere Wochen lange Rotation im Thermostaten mit festem Silberbenzoat und fester Benzoesäure in Gleichgewicht gebracht worden war, indem die Spannung der Elektrode gegen eine 0·1 norm. Kalomelelektrode mit eingeschalteter 2·5 und 1·25 norm. Nitratlösung zur Elimination des Diffusionspotentials gemessen wurde. Die Silberelektroden waren in Glasröhren eingeschmolzene und galvanisch versilberte Platindrähte. Die Pasta aus Benzoesäure und Silberbenzoat war in kleinen Beuteln aus Seidengaze

angebracht, die um das untere Ende der Glasröhre gebunden waren, so dass sie die Silberelektrode ganz umgab. Die Elektroden waren in einem Gummistöpsel angebracht, der zugleich ein Heberrohr und eine kurze Röhre trug, wodurch Luft eingepresst wurde, wenn der Heber gefüllt werden sollte. Das Elektrodengefäss und die Röhren waren aus braunem Glas.

Die Resultate der Messungen waren:

EMK (25°)	2·5 norm. Nitrat	1·25 norm. Nitrat	extrapoliert
Element Nr. 1	0·3631 Volt	0·3620 Volt	0·3642 Volt
„ „ 2	0·3628 „	0·3618 „	0·3638 „
„ „ 3	0·3624 „	0·3618 „	0·3630 „
„ „ 4	0·3632 „	0·3623 „	0·3641 „
			Mittel: 0·3638 Volt

Darauf wurden die Elemente bei 0° gemessen, wo sie die folgenden Werte aufwiesen:

EMK (0°)	1·25 norm. Nitrat eingeschaltet	Bemerkungen
Element Nr. 1	0·3908 Volt	Messungen mit 2·5 norm. Nitrat liessen sich bei dieser Temperatur wegen Ausfällen der Salze nicht ausführen.
„ „ 2	0·3930 „	
„ „ 3	0·3930 „	
„ „ 4	0·3917 „	
	Mittel: 0·3921 Volt	

Die Konzentration der Lösung bei 25° wurde durch Titration der rotierten Lösung bestimmt. Es wurde gefunden

0·3928 norm. Säurekonzentration,
0·0248 norm. Silbersalzkonzentration.

Der Dissoziationsgrad der Säure kann aus der Formel

$$\alpha = \frac{k}{c}$$

berechnet werden, in der k die Dissoziationskonstante der Essigsäure und c die Salzkonzentration bedeutet.

Hieraus erhält man

$$\alpha = \frac{0{\cdot}000018}{0{\cdot}025} = 0{\cdot}00072.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration ist also

$$0{\cdot}3928 \cdot 0{\cdot}00072 = 0{\cdot}000283$$

und die Spannung einer Wasserstoffelektrode gegen die Lösung

$$= 0.0591 \cdot \log 0.000283 = + 0.2097 \text{ Volt.}$$

Die elektromotorische Kraft des Elements

$$Ag \left| \frac{Ag\text{-benzoat (fest)}}{\text{Benzoesäure (fest)}}, \text{ Essigsäure} \right| H_2$$

ist also

$$= 0.3638 + 0.3367 + 0.2097 = 0.9102 \text{ Volt bei } 25^{\circ} \text{ C.}$$

Diese Berechnung beansprucht indessen keinen grossen Grad von Genauigkeit[1]), u. a. weil die angewandte Formel des Potentials der Wasserstoffelektrode bei einem so grossen Intervall wie das hier in Frage stehende keine ganz korrekten Werte ergibt. Die gute Übereinstimmung mit dem direkt gemessenen Wert muss daher wohl als zum Teil zufällig angesehen werden.

Eine direkte Messung des Benzoesäure-Elementes liess sich bewerkstelligen, wenn statt reiner Essigsäure eine Essigsäure mit Zusatz von soviel Acetat angewandt wurde, dass die Wasserstoffionenkonzentration bei Berührung mit dem Benzoesäure-Benzoatgemisch sich nicht änderte; eine veranschlagende Berechnung zeigt, dass ein Gemisch wie das in dem untenstehenden Element benutzte, diese Forderung erfüllt. Die Wasserstoffelektrode wurde dann in demselben Essigsäure-Acetatgemisch ohne eingeschaltete Nitratlösung gemessen.

Es wurde die gewöhnliche Form mit nicht eingefettetem Hahn am Heber angewandt. Der Hahn wurde, um eine Diffusion zu verhindern, während der Messungen geschlossen gehalten.

Das gemessene Element war also

$$Ag \left| \begin{array}{ll} Ag\text{-benzoat (fest)} & 0.713 \text{ norm. Essigsäure} \\ \text{Benzoesäure (fest)} & 0.713 \text{ norm. Natriumacetat} \end{array} \right| H_2.$$

Es wurden folgende Werte der elektromotorischen Kraft gemessen.

$B = 757$ mm.

$t = 25^{\circ}$	$\div 0.7^{\circ}$
0.9104 Volt	0.9246 Volt
0.9107 „	0.9246 „
0.9107 „	0.9242 „
0.9104 „	0.9242 „
Mittel: 0.9106 Volt	0.9244 Volt

[1]) Von einer genaueren Berechnung mittels Aktivitäten statt Konzentrationen habe ich hier abgesehen, weil ich das Hauptgewicht auf die durch direkte Messung erhaltene EMK des Elements lege.

Der Wert bei 25° stimmt innerhalb des Versuchsfehlers vollständig mit dem indirekt gemessenen Element überein.

Bei ganz derselben Versuchsanordnung ergab

o-Toluylsäure $B = 779$ mm.

$t = 25°$	÷ 1·6°
0·9336 Volt	0·9406 Volt
0·9336 „	0·9446 „
0·9321 „	0·9446 „
0·9325 „	0·9402 „
Mittel: 0·9330 Volt	0·9425 Volt

Die Korrektion für die Abweichung des Atmosphärendruckes von 760 wird aus der Formel

$$\varDelta \, \text{EMK} = \frac{0{\cdot}0591}{2} \cdot \log \frac{760}{B}$$

berechnet und erreicht in diesem Falle die Grösse

$$- 0{\cdot}0003 \text{ Volt},$$

die mitgerechnet werden muss. Also erhält man für das *o*-Toluylsäurenelement die korrigierten Werte

bei 25°: 0·9327 Volt bei ÷ 1·6° 0·9422 Volt

m-Toluylsäure $B = 758$ mm.

$t = 25°$	$t =$ ÷ 0·5°
0·9141 Volt	0·9321 Volt
0·9143 „	0·9314 „
0·9137 „	
0·9137 „	
Mittel: 0·9140 Volt	0·9318 Volt

p-Toluylsäure $B = 757$ mm.

$t = 25°$	$t =$ ÷ 0·7°
0·9137 Volt	0·9357 Volt
0·9122 „	0·9357 „
0·9122 „	0·9300 „
0·9137 „	0·9300 „
Mittel: 0·9130 Volt	0·9329 Volt

Die Änderung an freier Energie bei den vollständig verlaufenden Prozess

$$HX + \frac{1}{2} Ag_2O \longrightarrow AgX + {}^1/_2 H_2O \qquad (1)$$

wird nun, wie S. 476 angeführt, aus der Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft des Elementes Ag, Ag_2O, Wasser, H_2 und des betreffenden „Säureelements" gefunden.

Die vollständige Affinität für den Prozess (1) ist also, wenn

HX=Benzoesäure

$A_0 = (1{\cdot}151 \div 0{\cdot}924) \cdot 23044$ Kal. $= 5230$ Kal.

$A_{25} = (1{\cdot}143 \div 0{\cdot}911) \cdot 23044$ Kal. $= 5346$ Kal.

HX=o-Toluylsäure

$A_0 = (1{\cdot}151 \div 0{\cdot}942) \cdot 23044$ Kal. $= 4816$ Kal.

$A_{25} = (1{\cdot}143 \div 0{\cdot}933) \cdot 23044$ Kal. $= 4839$ Kal.

HX=m-Toluylsäure

$A_0 = (1{\cdot}151 \div 0{\cdot}931) \cdot 23044$ Kal. $= 5070$ Kal.

$A_{25} = (1{\cdot}143 \div 0{\cdot}914) \cdot 23044$ Kal. $= 5277$ Kal.

HX=p-Toluylsäure

$A_0 = (1{\cdot}151 \div 0{\cdot}932) \cdot 23044$ Kal. $= 5047$ Kal.

$A_{25} = (1{\cdot}143 \div 0{\cdot}913) \cdot 23044$ Kal. $= 5300$ Kal.

Wie in der Einleitung erwähnt, wird mittels der Leitfähigkeit gefunden, dass die o-Toluylsäure eine zweimal so starke Säure sei wie die Benzoesäure und die m- und p-Toluylsäure etwas schwächer als die Benzoesäure. Die Dissoziationskonstanten sind:

Benzoesäure	0·00600
o-Toluylsäure . . .	0·0120
m-Toluylsäure . . .	0·00514
p-Toluylsäure . . .	0·00515

Die Änderung an freier Energie scheint demnach einen besseren Einblick in den Einfluss der Substituenten auf den Charakter anderer an den Benzolkern geknüpfter Gruppen zu verleihen.

Zu dem obigen sollen noch einige Messungen gefügt werden, die ich früher eines anderen Zweckes wegen ausgeführt habe, nämlich um die Anwendbarkeit der in den Säureelementen vorkommenden Kombination

$$Me \left| \begin{array}{l} MeX \text{ (fest)} \\ HX \text{ (fest)} \end{array} \right.$$

zur elektromotorischen Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in Lösungen zu untersuchen, die entweder die Berührung mit der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode nicht ertragen (z. B. Lösungen, die Nitrate, Nitroverbindungen, organische Verbindungen mit aktiven Doppelbindungen usw. enthalten), oder bei denen die kalorimetrische Bestimmung sich entweder nicht ausführen lässt (gefärbte Lösungen) oder nicht hinreichend genau ist.

Die Spannung einer Elektrode der oben erwähnten Art wird durch die Gleichung

$$\pi = \frac{RT}{0{\cdot}4343\,Fn} \cdot \log\,[Me^{n+}] + \pi_n$$

ausgedrückt, in der R, T, F und n die gewöhnlichen Bedeutungen haben und π_n das Normalpotential des betreffenden Metalls bezeichnet.

Für eine Lösung, die mit dem festen Salz im Gleichgewicht ist, hat man

$$[Me^+] \cdot [X^-] = L_1,$$

und in derselben Weise, da die Lösung auch mit HX im Gleichgewicht ist

$$[H^+] \cdot [X^-] = L_2,$$

wo L_1 und L_2 Konstanten sind. Also:

$$[Me^+] = [H^+] \cdot \frac{L_1}{L_2},$$

was in den Ausdruck von π eingesetzt

$$\pi_* = \frac{RT}{0{\cdot}4343\,Fn} \cdot \log \frac{L_1}{L_2}\,[H^+] + \pi_n$$

ergibt.

Aus der gemessenen Spannung lässt sich die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung berechnen, wenn man das Verhältnis $\frac{L_1}{L_2}$ kennt.

Die Gleichung lässt sich auch in die folgende Form bringen:

$$\pi = \frac{RT}{0{\cdot}4343} \cdot \log\,[H^+] + \pi_n$$

in der π_n nun das „Normalpotential" der kombinierten Elektrode, also die Spannung gegen eine Lösung bezeichnet, welche die Wasserstoffionenkonzentration 1 norm. hat.

In der von mir untersuchten Kombination war HX = Zimtsäure und $Me = Ag$. Die Elektroden wurden in entsprechender Weise gebaut, wie bei den früheren Säulenelementen erwähnt, und wurden in

Essigsäure verschiedener Konzentration gegenüber einer 0·1 norm. Kalomelelektrode mit 2·5 oder 1·25 norm. Nitratlösung gemessen, die zwecks Elimination des Diffusionspotentials eingeschaltet war. Eine Einsetzung zusammengehörender Werte von π und $[H^+]$ (aus der Dissoziationskonstante der Essigsäure berechnet) in der Formel ergab die in der Tabelle angeführten Werte von π_n. Aus ihrem Mittel wurden mittels der Formel die in der letzten Spalte angeführten $[H^+]$ (ber.) berechnet, die eine gute Übereinstimmung mit dem aus der Dissoziationskonstante berechneten aufweisen.

Tabelle 8.

C	EMK		extra-poliert in Volt	π_n in Volt	H^+	π_n in Volt	H^+ (ber.)
	2·5 norm. Nitrat in Volt	1·25 norm. Nitrat in Volt					
1·114	0·3519	0·3519	0·3519	+ 0·6886	0·0045	+ 0·8275	0·0048
0·557	0·3417	0·3417	0·3417	0·6784	0·0032	0·8262	0·0032
0·198	0·3276	0·3266	0·3286	0·6653	0·0019	0·8264	0·0019
0·149	0·3234	0·3234	0·3234	0·6601	0·0016	0·8249	0·0016
0·0991	0·3183	0·3181	0·3185	0·6552	0·0013	0·8252	0·0013
						Mittel: 0·8260 Volt	

Das Normalpotential der kombinierten Elektrode kann indessen auch, und zwar leichter, direkt gefunden werden, nämlich durch Messen des Elements

$$Me \left| \begin{matrix} MeX \text{ (fest)} \\ HX \text{ (fest)} \end{matrix} \right., \text{ Lösung } \Big| H_2 .$$

Man sieht nämlich leicht, dass die elektromotorische Kraft dieses Elements gleich dem gesuchten Normalpotential ist. Die elektromotorische Kraft ist nämlich unabhängig von der Konzentration der Elementlösung, da der stromgebende Prozess, wie oben erwähnt,

$$MeX + H \longrightarrow HX + Me$$

ist, worin sämtliche Stoffe mit konstantem Potential enthalten sind; wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung = 1 ist, so ist die Spannung der Wasserstoffelektrode gegen die Lösung = 0; die elektomotorische Kraft des Elements also = der Spannung der kombinierten Elektrode gegen die Lösung. Da aber die elektromotorische Kraft des Elements in diesem Falle = dem gesuchten Normalpotential ist, muss sie es immer sein.

Die im vorhergehenden gefundene EMK der Elemente mit Benzoesäure und mit den drei Toluylsäuren geben daher zugleich die Normalpotentiale der darin angewandten Elektrodenkombinationen an, wenn diese als reversible Wasserstoffelektroden zur Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen angewandt werden. Namentlich in „Puffermischungen“ werden sie direkt anwendbar sein, während man bei anderen Lösungen vorher untersuchen muss, ob der Unterschied zwischen der ursprünglich vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration und derjenigen, welche vorliegt, wenn das Gleichgewicht zwischen dem Gemisch von fester Säure und Salz sich eingestellt hat, so klein ist, dass man davon absehen kann. Dies beruht ausser auf dem Gehalt der Lösung an Säuren und Salzen namentlich auf der Stärke der angewandten festen Säure im Verhältnis zur Stärke der in Lösung befindlichen Säuren und auf ihrer Schwerlöslichkeit. In nicht gar zu komplizierten Fällen wird eine veranschlagende Berechnung guten Bescheid darüber geben können; entgegengesetztenfalls muss man sich durch orientierende Versuche in Lösungen, deren $[H^+]$ bekannt ist, Aufschluss verschaffen.

Da das für die Zimtsäureelektrode gefundene Normalpotential, wie gezeigt, der elektromotorischen Kraft des den früheren Säurenelementen entsprechenden Zimtsäurenelements gleich ist, so ist die absolute Affinität für die Bildung von 1 Mol festem Silbercinnamat aus 1 Mol fester Zimtsäure und $^1/_2$ Mol Silberoxyd (gefällt)

$$A_{25} = (1{\cdot}143 - 0{\cdot}826) \cdot 23044 = 7305 \text{ Kal.}$$

Ostwald (a. a. O.) fand die Dissoziationskonstante der Zimtsäure zu

$$0{\cdot}00355$$

also nur halb so gross wie die der Benzoesäure, während die absolute Affinität der Zimtsäure zu Silberoxyd um etwa 37 % grösser ist als die der Benzoesäure. Da die Verhältnisse also ganz anders liegen, wenn der Einfluss von Substituenten mittels der Änderung an freier Energie untersucht wird, als wenn die Beurteilung von den Leitfähigkeiten dieser Säuren in wässriger Lösung aus stattfindet, beschäftige ich mich jetzt damit, diese Untersuchungen auf andere substituierte Benzoesäuren zu erweitern.

Übersicht über die Ergebnisse.

Es wurden in dieser Arbeit die absoluten Affinitäten zwischen Silberoxyd und einer Gruppe aromatischer Säuren gemessen, um festzustellen, wie die Änderung an freier Energie bei Reaktionen zwischen

ein und demselben Stoff einerseits und einem Benzolderivat andererseits durch Substitution eines Wasserstoffatoms in der Benzolmolekel an bzw. der *o*-, *m*- und *p*-Stelle beeinflusst wird.

1. Es wird eine Methode zur direkten elektromotorischen Bestimmung der absoluten Affinität zwischen Säure und Base angegeben, und diese Methode wird auf die Reaktion zwischen Silberoxyd und Benzoe-, *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure sowie Zimtsäure angewandt.

Das Ergebnis, dass die absolute Affinität bei dem untersuchten Prozess durch Einführung von Methyl in den Benzolkern vermindert wird, und dass diese Wirkung in der *o*-Stelle am stärksten, in der *m*- und *p*-Stelle schwächer und ungefähr die gleiche ist, stimmt mit unserer ganzen übrigen Kenntnis der Wirkung der Einführung der Methylgruppe überein. Die absolute Affinität der Zimtsäure zu Silberoxyd ergab sich als 37 % grösser als die der Benzoesäure, während die Leitfähigkeitsmessungen ergeben hatten, dass die Benzoesäure ungefähr doppelt so stark sein sollte wie die Zimtsäure.

2. Es ist gezeigt worden, dass das Silberoxyd in zwei Modifikationen existiert:

a) das elektrolytisch gefällte Silberoxyd, das bei gewöhnlicher Temperatur instabil, bei höheren Temperaturen aber stabil ist.

b) das gefällte Silberoxyd, das bei gewöhnlicher Temperatur stabil, aber bei höherer Temperatur instabil ist.

Der Umwandlungspunkt wurde thermodynamisch zu 132° C. berechnet.

3. Die elektromotorische Kraft des Knallgaselements wurde in Übereinstimmung mit Brönsteds, Nernst und Wartenbergs Werten bei 25° C. zu 1·227 hergeleitet.

4. Es ist eine Methode zur elektromotorischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mittels einer reversiblen Elektrode dritter Ordnung angegeben worden, die angewandt werden kann, wo die gewöhnliche Wasserstoffelektrode ausgeschlossen ist, und die Brauchbarkeit dieser Methode ist geprüft worden.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Polytechnischen Lehranstalt.

Zur Photochemie der photographischen Trockenplatte.

Von

Fritz Weigert.

(Eingegangen am 22. 11. 21.)

Vor kurzer Zeit wurden von den Herren Eggert und Noddack[1]) einige Versuche beschrieben, welche zur Prüfung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes an einigen photographischen Trockenplatten des Handels angestellt waren. Den Versuchen lag die Vorstellung zugrunde, dass der primäre durch das Licht bewirkte Vorgang die Spaltung eines Bromsilbermoleküls in atomares Brom und Silber ist, und dass nach dem Einsteinschen Gesetz für diesen Elementarprozess ein Energiequant $h\nu$ absorbiert werden muss. Es wurde deshalb das direkt durch das Licht in den Bromsilbergelatineschichten gebildete Silber, das bei längerer Belichtung titrierbare Mengen erreicht, bestimmt, und mit den absorbierten Quanten verglichen. Wenn jedes absorbierte Quant zu einem photochemischen Umsatz vernutzt wird, wenn also die Anzahl der gebildeten Silberatome mit der Quantenzahl übereinstimmt, ist das Einsteinsche Gesetz bestätigt. Die Tabellen der Herren Eggert und Noddack zeigen nun in der Tat, dass, wenigstens der Grössenordnung nach, das Gesetz für die photographische Trockenplatte gilt.

Dieser Befund ist für die Photochemie der photographischen Trockenplatten von ausserordentlich grosser Bedeutung, weil er gleichzeitig den ersten experimentellen Beweis enthält, dass das latente Bild aus metallischem Silber besteht. Dies wird von Eggert und Noddack ohne weitere Diskussion in ihre zweite Beweisführung für die

---

[1]) Berl. Akademie-Ber. **1921**, 631.

Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes übernommen. Auch Volmer[1]) kann seine Versuche über heterogene Metallkatalyse, die er zur Aufklärung des photographischen Entwicklervorgangs angestellt hat, nur dann darauf übertragen, wenn das latente Bild aus metallischem Silber besteht.

Die Herren Eggert und Noddack kündigen allerdings eine weitere Ausdehnung ihrer Versuche an. Ich glaubte mich aber trotzdem berechtigt, einige eigene Versuche mit denselben Materialien anzustellen, auch ohne diese neuen Versuche abzuwarten, weil ich zu gleicher Zeit an anderen photographischen Schichten, den photographischen Auskopieremulsionen, gemeinsam mit Herrn Schoeller das Einsteinsche Gesetz unter Bedingungen bestätigen konnte[2]), welche ganz andere waren, als diejenigen, unter denen es den Herren Eggert und Noddack gelang. Die experimentellen Erfahrungen bei diesen Versuchen lösten bei mir aus folgenden Gründen Bedenken aus, ob die gewöhnliche photographische Trockenplatte wirklich ein so günstiges Objekt zur Bestätigung des Gesetzes ist:

1. Es ist merkwürdig, dass hier ein fertiges technisches Material sofort in der geeigneten Form vorliegt, die eine Bestätigung des Gesetzes zulässt, was bei anderen photochemischen Reaktionen nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelang. Doch konnte dies ein glücklicher Zufall sein.

2. Die Diskussion der bekannten photographischen Schwärzungskurven zeigt, dass die photochemische Wirkung sehr schnell mit der Erregung abnimmt. Das System wurde aber unter Bedingungen untersucht, welche weit oberhalb der normalen Expositionen lagen, und bei denen die als „Solarisation“ bekannten Umkehrungen schon deutlich sind. Im Anfangsstadium der Belichtung muss also die Empfindlichkeit sicher viel grösser sein, als zur Zeit der Messung. Wenn also hier das Gesetz gilt, kann es bei den besonders wichtigen kurzen Belichtungen nicht gültig sein.

3. Die Versuche an den Auskopieremulsionen zeigten, dass das Halogensilber gerade nicht der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **20**, 189 (1921). Es scheint Herrn Volmer entgangen zu sein, dass die Vorstellung der photographischen Entwicklung als eine heterogene Katalyse schon von mir ausgesprochen worden ist (Ann. d. Physik **24**, 261 [1907]). Ich nahm damals als heterogene Katalysatoren ganz allgemein „Reaktionskerne“ an. Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung zeigt, dass man auch heute noch keine spezielleren Eigenschaften des Katalysators, der bei der Entwicklung wirksam ist, kennt.

[2]) F. Weigert, Berl. Akademie-Ber. **1921**, 641.

ist. Es war daher auffallend, dass dies bei den Bromsilberplatten der Fall sein soll.

Die von den Herren Eggert und Noddack allerdings nur kurz, aber mit Belegen mitgeteilten Angaben waren nun so überraschend, dass die Nachprüfung nach einer anderen Methode angebracht schien, um die Verhältnisse möglichst schnell zu klären.

Um das nicht ganz einfache Problem zu lösen, die von der Bromsilberschicht absorbierte Energiemenge zu ermitteln, konnten Eggert und Noddack nicht die gewöhnlichen photometrischen Methoden verwenden, da die Schicht ein sehr stark getrübtes Medium ist, welches das Licht nach allen Seiten diffus macht. Als Lichtquelle wurde die *Hg*-Lampe verwendet und mittels eines Kupferammoniakfilters die violette Stellung herausgefiltert. Der Anteil des diffus durchgelassenen (*D*) und des diffus reflektierten Lichtes (*R*) wurde mit einer allerdings primitiven[1], aber theoretisch einwandfreien Methode gemessen und die Summe von der gesamten auffallenden Strahlung abgezogen. Die Differenz muss also in der Schicht absorbiert sein (*A*), und in der Tabelle 1 sind die Ergebnisse für einige Plattenmaterialien eingetragen.

Tabelle 1. (Nach Eggert und Noddack.)

Plattenmaterial	*D* in %	*R* in %	*A* in %	$\frac{N}{Q}$ in %
Agfa Reproduktion	42	53	5	} 3·2
Agfa "	50	42	8	
Agfa Röntgen	58	38	4	1·05
Agfa Spezial	62	26·6	11·4	10·8

In der letzten Spalte ist das Verhältnis der Silberatome *N* zu den aufgefallenen Quanten $Qh\nu$ berechnet, wenn für ν die Frequenz der violetten Quecksilberlinie ($\lambda = 407{\cdot}8\ \mu\mu$) eingesetzt wurde. Da nach der vorletzten Spalte der absorbierte Bruchteil in derselben Grössenordnung herauskommt, wird auf die Gültigkeit des Gesetzes geschlossen.

In der Tabelle 1 ist zunächst die ausserordentlich geringe Absorption des Bromsilbers für Violett auffallend. Eine Fläche, welche vom Violett mehr als 90% diffus reflektiert oder durchlässt, würde bei Beleuchtung mit weissem Licht unter allen Umständen rein weiss oder bläulich, blaugrün oder blaurot aussehen, aber niemals gelblich, wie es

[1]) Die Verfasser betonen selbst den vorläufigen Charakter der photometrischen Methode.

bei jeder Bromsilbergelatineplatte der Fall ist. Gelblich erscheint eine Färbung nur dann, wenn sie Violett und Blau sehr beträchtlich selektiv absorbiert. Um mich von der Richtigkeit dieser Vermutung zu überzeugen, betrachtete ich eine Bromsilbergelatineplatte neben einer Ostwaldschen Grauskala im monochromatischen violetten und blauen Licht des Quecksilberbogens und fand einen Schwarzgehalt von ungefähr 85% im Violett und 70% im Blau.

Diese vorläufige Bestimmung war aber natürlich zu verfeinern, um den wahren von der photographischen Schicht absorbierten Energiebetrag zu erfahren. Hierfür musste von einer subjektiven Beobachtung abgesehen werden, denn die photometrische Messgenauigkeit ist im Blau und noch mehr im Violett, das nahe an der sichtbaren Grenze des Spektrums liegt, so gering, dass kaum mit einer grösseren Genauigkeit als 3% gerechnet werden kann, die in der primitiven Anordnung der Herren Eggert und Noddack wohl kaum erreichbar war. Es wurde deshalb eine photographische Methode verwendet.

Dann wurde auch das Filter von ammoniakalischer Kupferlösung, das Eggert und Noddack zur Isolierung der Linie 407·8 $\mu\mu$ des Quecksilberbogens angeben, vermieden, da Versuche zeigten, dass es nicht nur die blaue Linie 436 $\mu\mu$ fast ungeschwächt durchlässt, sondern auch das Ultraviolett 366 $\mu\mu$. Die Ultraviolettdurchlässigkeit der ammoniakalischen Kupferlösung ist deutlich abhängig vom Ammoniakgehalt. Es treten hier also ähnliche Verschiebungen auf, wie ich sie früher[1] für die Absorption im sichtbaren Spektralgebiet beschrieben habe.

Es wurde schliesslich die folgende Anordnung zur Messung der Absorption gewählt. Vor den Austrittsspalt eines lichtstarken Quarzmonochromators wurde zur Abhaltung von falschem Licht noch eine 0·05% Chininsulfatlösung und ein dunkles Kobaltglas gestellt und der horizontale Austrittsspalt stark vergrössert mit einer Quarzlinse auf der Skala eines grossen Scheiner-Sensitometers entworfen. Es wurden dann im monochromatischen blauen und violetten Licht der *Hg*-Lampe Scheinerstreifen so lange exponiert, dass das ganze Belichtungsintervall des Sensitometers von *c* bis 20 möglichst gut abgestuft herauskam (10—20″). Dann wurden Plattenstücke der Versuchsplatten, als welche eine Agfa-Extra-rapid-Platte, eine Agfa-Spezial-Platte, eine Agfa-Röntgen-Platte und eine Perutz-Diapositiv-Platte verwendet wurden, in einem Kopierrahmen

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1529 (1916).

auf ein Stück derselben Platte, aus der der Scheinerstreifen geschnitten war, gelegt, und in der betreffenden Farbe kopiert. Die vier Plattenstücke lagen getrennt, so dass neben jeder die Aufnahmeplatte unbedeckt war.

Die zusammengehörigen Serien, die einer einzigen Platte entstammten, wurden gleichzeitig entwickelt. Nach dem Fixieren, Waschen und Trocknen wurden die Schwärzungen hinter den vier Platten und direkt daneben an den unbedeckten Stellen gemessen und auf den Scheinerstreifen die Nummer des Feldes herausgesucht, welche dieselbe Schwärzung hatte. Aus der Ederschen Tabelle[1]) kennt man nun die den verschiedenen Feldern entsprechende Lichtwirkung und kann jetzt innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der photographischen Photometrie die Lichtschwächung durch die photographischen Schichten berechnen. Der Schwarzschildsche Faktor konnte vernachlässigt werden, da die Korrektionen mittels desselben in der Grenze der Messgenauigkeit lagen.

Da die Schichten der Aufnahme- und Versuchsplatte in direkten Kontakt lagen, erhält man auf diese Weise die gesamte diffus durchgelassene Lichtmenge. Um dem Einwand zu begegnen, dass die unbedeckte Aufnahmeplatte von praktisch parallelem Licht, die Stellen hinter der Versuchsplatte aber von diffusem Licht getroffen wurde, wurde ein Blatt dünnes weisses Schreibpapier dazwischen gelegt, ohne dass das Resultat merklich geändert wurde.

Zur Bestimmung des diffus reflektierten Lichtes wurden die verschiedenen Versuchsplatten neben einer weissen, diffus reflektierenden Fläche im monochromatischen Licht mittels eines lichtstarken Objektivs photographiert. Um hier aber wirklich vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, wurden die Versuchsplatten von der Glasseite beobachtet. Von der Schichtseite zeigen sie nämlich einen ausgesprochenen Seidenglanz, also eine ganz unregelmässige Reflexion. Von der Glasseite war die Oberflächenreflexion regelmässig und durch schwache Neigung der Platten, die natürlich für die als weisse Vergleichsschicht dienende Milchglasplatte dieselbe war, wurde dafür gesorgt, dass das direkte reflektierte Oberflächenlicht nicht in das Objektiv des Aufnahmeapparates fiel. Mittels gleichzeitig entwickelter Scheinerstreifen auf einem Stück der Aufnahmeplatte konnte auch hier das Verhältnis des von der Versuchsplatte und der Milchglasplatte diffus reflektierten blauen und violetten Lichtes bestimmt werden.

---

[1]) J. M. Eder, Handbuch der Photographie III, S. 215. Halle 1902.

Der so ermittelte Wert ist aber für die Versuchsplatten zu hoch, denn die Milchglasplatte reflektiert nicht 100 % des Lichtes. Sie lässt auch einen bestimmten Bruchteil durch, der auf dieselbe Weise bestimmt wurde, wie für die Versuchsplatten. Von einer Ermittlung des von der Milchglasplatte absorbierten Lichtes wurde abgesehen. Es genügt, dass durch die Tatsache der Absorption in der Milchglasplatte der wahre reflektierte Anteil noch etwas kleiner wird als der gemessene.

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Spalte die Versuchsplatten eingetragen, in der zweiten die Wellenlängen der Messfarben, in der dritten der diffus durchgelassene Anteil (D) des Lichtes, in der vierten der gemessene Anteil des diffus reflektierten Lichtes im Vergleich zu der Milchglasplatte (R gem.), in der fünften der korrigierte reflektierte Anteil R (korr), wenn man für die Reflexion der Milchglasscheibe die unten angegebenen Werte einsetzt. In der sechsten Spalte ist die Summe des durchgelassenen und reflektierten Anteils ($D + R$) und in der letzten endlich der absorbierte Anteil (A) des Lichtes eingetragen.

Die Milchglasscheibe liess im Blau 19—21 % und im Violett 17 bis 26 % des auffallenden Lichtes hindurchgehen, sie reflektierte also im Blau im Mittel $< 80\%$ und im Violett $< 79\%$.

Tabelle 2.

Plattenmaterial	λ	D[1] in %	R[2] gem. in %	R korr. in %	$D + R$ in %	A in %
Agfa Extra-rapid	406	3·2	14·1	< 12·3	< 16	> 84
	436	7·0	26·6	< 21·0	< 28	> 72
Agfa Spezial	406	6·0	18·5	< 14·8	< 21	> 79
	436	12·3	27·5	< 21·6	< 34	> 66
Agfa Röntgen	406	2·7	20·3	< 16·2	< 19	> 81
	436	4·5	37·8	< 30	< 35	> 65
Perutz Diapositiv	406	5·7	26·8	< 21	< 27	> 73
	436	17·6	51·4	< 41	< 58	> 42

Unter den vier gemessenen Plattenarten befinden sich zwei, die auch von Eggert und Noddack untersucht worden sind. Es sind dies die Agfa-Röntgen und Agfa-Spezial-Platte. Eggert und Noddack geben auch an, dass sie die Agfa-Extra-rapid-Platten verwendet haben,

[1]) Mittel aus 4 Versuchen im Violett und 2 Versuchen im Blau.
[2]) „ „ 3 „ „ „ „ 2 „ „ „

allerdings ohne die Ergebnisse zu erwähnen, und dass wahrscheinlich die verschiedenen Plattenfabrikate sich ziemlich gleichartig verhalten. Dies gilt z. B. auch für eine schon ziemlich alte Schleussnerplatte.

Wir können also die Resultate für die beiden Agfaplatten direkt vergleichen und finden nach den Tabellen 1 und 2 für die Absorption im Violett folgende Werte:

Tabelle 3.

Plattensorte	Nach Eggert und Noddack in %	Nach Weigert in %	Güteverhältnis
Agfa Spezial	11·4	79	0·14
Agfa Röntgen	4	81	0·013

Ich fand also die Absorption in einer ganz anderen Grössenordnung als die Herren Eggert und Noddack, und wenn man für die beiden Materialien die pro auffallende Kalorie entstandene Silbermenge aus den Angaben von Eggert und Noddack übernimmt, erhält man das Güteverhältnis [nach Warburg[1])] der letzten Spalte. Bei einer Bestätigung des Einsteinschen Gesetzes müsste es gleich 1 sein.

Ich habe zunächst davon abgesehen, die natürlich nur rohe photographische Methode durch empfindlichere lichtelektrische Messungen zu ersetzen, weil alle Anzeichen dafür sprechen, dass die Grössenordnung der Absorption richtig gefunden wurde. Dies geht erstens aus der regelmässigen Abnahme der Absorption von Violett nach Blau in allen vier Fällen hervor, und dann auch daraus, dass die Absorption der Perutz-Diapositivplatte, welche eine ziemlich durchscheinende Chlor-Bromsilberschicht hatte, niedriger herauskam als die der empfindlichen Jod-Bromsilberplatten. Die Absorptionsmessungen genügen also zur Feststellung, dass das Einsteinsche Gesetz für die technische photographische Platte zunächst noch nicht bestätigt ist. Meine im Anfang erwähnten Versuche an den Auskopierschichten stellen also die erste und vorläufig einzige Bestätigung des Gesetzes in einem festen System dar.

Mit dem hier mitgeteilten negativen Befund für die photographische Trockenplatte tritt auch die Frage nach der Natur des latenten Bildes in das frühere ungeklärte Stadium wieder zurück. Mir ist noch kein wirklicher experimenteller Beweis dafür bekannt, dass der primäre photochemische Prozess zur Abscheidung von metallischem Silber führt,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **36**, 55 (1920).

und alle Vorstellungen über die photographischen Prozesse, welche mit dieser Annahme operieren, scheinen daher vorläufig noch der sicheren experimentellen Grundlage zu entbehren.

Es ist allerdings im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch für die photographische Platte unter bestimmten Bedingungen das Quantengesetz in irgendeiner Form gilt. Für einen experimentellen Nachweis sind aber wohl noch eine Reihe von Vorarbeiten zu erledigen.

Zum Schluss noch einige Vermutungen darüber, wie es möglich ist, dass die Untersuchung desselben Objektes so weit abweichende Resultate ergeben kann. Der Hauptgrund dafür scheint neben der schwierigen Photometrie im Violett die Unvollkommenheit des Lichtfilters der Herren Eggert und Noddack gewesen zu sein, in Verbindung mit dem starken Abfäll der Absorption des Bromsilbers vom Ultraviolett nach Blau. Gerade in einem solchen Fall muss jede Prüfung des Einsteinschen Gesetzes mit streng monochromatischem Licht ausgeführt werden, das mittels des Quecksilberbogens so besonders leicht in grosser Intensität herstellbar ist.

Bücherschau.

Thermodynamics and Chemistry by F. H. Mc Dougall, Associate Prof. of Chemistry, University of Minnesota. 391 Seiten. New York, John Wiley und Sons, 1921.

Das anscheinend in erster Linie für den Selbstunterricht des Studierenden bestimmte Buch behandelt in guter klarer Darstellung ausser den Grundprinzipien der Thermodynamik hauptsächlich deren physikalisch-chemische Anwendungen und ist unter den in Deutschland gebräuchlichen Büchern vielleicht am nächsten dem von Sackur zu vergleichen, jedoch von diesem besonders verschieden durch die weitergehende Verwendung der Planckschen Entropiefunktion. Seine Bestimmung als Unterrichtsbuch erweist es besonders durch die dem Schlusse jedes Abschnitts angefügten Aufgabensammlungen.

Nach Einleitungskapiteln über Temperatur, Gasgesetze und Wärme folgt der erste Hauptsatz mit Anwendungen, dann der zweite, thermodynamische Funktionen, und hiernach die bekannten physikalisch-chemischen Konsequenzen einschliesslich Elektrochemie, Oberflächenspannung, Strahlung und Quantenlehre sowie Theorem von Nernst. *C. D.*

Die Diazoverbindungen von A. Hantzsch und G. Reddelien. Julius Springer, 1921. Preis geh. M. 39.—.

Es darf zweifellos als ein Vorteil bezeichnet werden, wenn kleinere Abschnitte von besonderem Interesse und von besonders eingehender Erforschung aus dem Gesamtgebiete der organischen Chemie losgelöst werden und in kleineren Spezialwerken ihre Bearbeitung fanden. Aus dem gleichen Grunde rechtfertigt sich wohl auch vorliegende Schrift, die es sich zur Aufgabe gestellt hat, die Diazoverbindungen mit ihrer Isomerie und Stereomerie in geschlossener Form zur Darstellung zu bringen. Das Buch lehnt sich, wie Reddelien, von dem der textliche Teil verfasst ist, betont, an die Diazoverbindungen von Hantzsch an. Es behandelt die aromatischen und die aliphatischen Diazoverbindungen. Nun sind zwar seit 1902, dem Erscheinen der Schrift von Hantzsch, kaum mehr grosse neue Gesichtspunkte in die Erforschung der aromatischen Diazokörper gekommen, andererseits haben die aliphatischen Diazoverbindungen in den „Hydrazinen“ von Wieland eine eingehende Darstellung erfahren, so dass man sich fragen könnte, ob trotzdem diese Schrift noch eine Notwendigkeit bedeutet. Aber das Buch vereinigt in sich die Vorzüge einer bis in die jüngste Zeit reichenden Literaturberücksichtigung (auch seit Erscheinen der Hydrazine sind acht Jahre verflossen) und einer klaren, übersichtlichen Darstellung des doch recht verwickelten Gebiets. Auch sind viele Hinweise enthalten auf Fragen, die mit dem eigentlichen Thema nur noch in losem Zusammenhang stehen. So wird das Buch dem vorgeschrittenen Studenten eine nützliche Lektüre sein, aber auch dem Forschenden wird es mancherlei Anregung gewähren. Vielleicht wird er das Urteil gewinnen, dass zwar die im Buche entwickelten Anschauungen über die Diazotate und Diazoniumverbindungen heute der beste Ausdruck ihrer Formulierung sind, dass aber noch für manche Probleme vertieftes, experimentelles Material wünschenswert wäre. *St. G.*

The experimental basis of chemistry. Suggestions for a series of experiments illustrative of the fundamental principles o. chemistry. By Ida Freund, edited by A. Hutchinson and M. Beatrice Thomas 1920. — 407 Seiten mit 71 Figuren. Cambridge University.

Die durch wissenschaftliche Untersuchungen auch in Deutschland bekannte Verfasserin ist kurz vor Ausbruch des Krieges verstorben und hat den beiden Herausgebern das Manuskript zu dem hier vorliegenden ersten Teile ihres Buches hinterlassen. Sie hat darin anscheinend die Hauptergebnisse ihrer langjährigen, am Newnham College in Cambridge erworbenen Unterrichtserfahrung niedergelegt, und so ist ein Werk entstanden, von dem man nicht recht weiss, ob es als Lehrbuch für den Studenten zur Unterstützung des praktischen Unterrichts durch den Lehrer oder für diesen als Anleitung zu einem rationellen Unterricht dienen soll. Die Gesamtanlage zeichnet sich durch Breite der Ausführung aus, und es werden in so grossem Umfange vollständige Bilder von Versuchsanordnungen nebst genauer Anweisung sowie bis ins einzelne gehende Schemata von Versuchsprotokollen mitgeteilt, dass in der Tat der Lernende nach dieser Richtung nur wenig mündlicher Unterweisung bedürfen wird. Die Einrichtung mag ihre Ursache zum Teil darin haben, dass, wie in der Vorrede ausgeführt wird, viele der von der Verfasserin unterrichteten Schülerinnen „mit wenig oder gar keiner Kenntnis der Chemie“ zum College zu kommen pflegten. Auf der anderen Seite sind in die Darlegungen viele Zitate aus der Geschichte der exakten Naturwissenschaften — von den griechischen Philosophen bis zur neuen Zeit — eingestreut, und gelegentlich werden die Darlegungen durch eine pädagogische Polemik gegen die in anderen Büchern gewählten begründet, ein Zeichen, dass die Verfasserin über die Behandlungsweise viel nachgedacht hat und nun als Lehrer zum Lehrer spricht. Im ganzen betrachtet, verdient das Buch jedenfalls grosses Interesse, und es ist nur zu bedauern, dass es den meisten unserer deutschen Fachgenossen nicht möglich sein wird sich selbst ein Urteil über seine Brauchbarkeit zu bilden.

Was den Inhalt anbetrifft, so werden, wie der Untertitel sagt, die Grundbegriffe der Chemie behandelt, also die Lehre von den Elementen und Verbindungen, Gesetze der Proportionen, Atom- und Äquivalentgewicht. Die in Aussicht genommenen weiteren Kapitel, welchen Säuren, Basen und Salze, das Massenwirkungsgesetz, Oxydation und Reduktion, endlich die Bedingungen der chemischen Veränderung zugewiesen werden sollte, hat die Verfasserin nicht mehr bearbeiten können. *C. D.*

Die Palimpsestphotographie (Photographie der radierten Schriften) von P. R. Kögel O. S. B. 64 Seiten mit 42 Abbildungen und 8 Safeln. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1920. Preis: Geh. 20.60.

Von dem Verfasser sind recht bemerkenswerte Erfolge bei der Entzifferung von Palimpsesten erzielt worden, indem er sie mit ultraviolettem Licht bestrahlte und die fluoreszierend erscheinende vorher unsichtbare Schrift mittels eines Ultraviolett absorbierenden Filters photographierte. In dem Büchlein sind die technischen Erfahrungen und Kunstgriffe bei dieser Fluoreszenzphotographie zusammengestellt, die auch für forensische und besondere wissenschaftliche Zwecke Anwendung finden kann. Die optischen Grundlagen des Verfahrens sind, vielleicht der populären Darstellung zu Liebe, an einzelnen Stellen nicht ganz glücklich wiedergegeben. *Fr. Weigert.*
